

# Кинетика осмоления некондиционных автобензинов

**В.Н. Шарифуллин**  
проф., д.т.н., зав кафедрой<sup>1</sup>

**А.В. Шарифуллин**  
проф., д.т.н.<sup>2</sup>

**Л.Р. Байбекова**  
доцент, к.т.н.<sup>2</sup>  
[l\\_baibekova@mail.ru](mailto:l_baibekova@mail.ru)

<sup>1</sup> Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия  
<sup>2</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

**Определена кинетика осмоления некондиционных автомобильных бензинов, полученных из различного углеродсодержащего сырья (нефти, угля, горючих сланцев). Установлено, что, чем выше содержание смол в составе бензинов, тем ниже скорость осмоления. Такая тенденция характерна для автобензинов, выработанных из различного углеродсодержащего сырья.**

**Материалы и методы**  
Определение содержания фактических смол в моторных топливах выпариванием струей ГОСТР 53714-2009.

**Ключевые слова**  
автомобильный бензин, сланец, каменный уголь, смолы, качество, кинетика осмоления

Современные товарные автомобильные бензины формируются из трех основных компонентов: углеводородной (нефтяной) основы (~85–95%); присадок различного назначения (~2–5%); неуглеводородных компонентов и их стабилизаторов (~до 10%). В качестве присадок используют антидетонаторы, катализаторы дожигания, моющие и антиокислительные присадки. В качестве неуглеводородных компонентов в основном применяют оксигенаты (спирты, эфиры и амины). Углеводородная основа в основном формируется из продуктов вторичных процессов переработки нефти (рифформаты, катализаты, изомеризаты, алкилаты и т.д.) и продуктов нефтехимии (бензол, толуол, ксилол, изомеры и т.д.) [1–2].

На протяжении второй половины XX века в СССР, а позднее и в России автомобильные бензины традиционно изготавливались из продуктов переработки «легкой», «средней» нефти и газоконденсатов с добавлением присадок, в основном, антидетонаторов. Однако в настоящее время доля нефтяной основы в составе автомобильных бензинов снижается. Для изготовления углеводородной основы во все увеличивающихся масштабах используется нетрадиционное углеродсодержащее сырье (жидкие продукты его переработки): каменные и бурые угли, торф, горючие сланцы, природные битумы, остаточные продукты нефтехимии [3]. Это связано с двумя основными факторами:

- общей мировой тенденцией плавного падения объемов добычи «легких» и «средних» нефтей;
- увеличением затрат на нефтедобычу и переработку.

Поэтому в перспективе, доля углеводородных компонентов в составе товарных автобензинов, вырабатываемых из различного нетрадиционного углеродсодержащего сырья, будет только возрастать. Такая мировая тенденция характерна и для Российской Федерации. Прежде всего, для регионов России, имеющих большие запасы каменных углей, горючих сланцев, природных битумов и «тяжелых» нефтей [4].

Однако углеводородные компоненты, вырабатываемые из нетрадиционного

углеродного сырья обладают существенным недостатком высокой концентрацией компонентов, обладающих повышенной осмоляемостью и высокой концентрацией смол. Положение усугубляется тем, что в современных автомобильных бензинах увеличивается доля оксигенатов, обладающих окисляющей способностью.

Это приводит к тому, что фактические сроки хранения таких бензинов не соответствуют гарантийным обязательствам (существенно сокращаются), хотя показатели осмоляемости: индукционный период и содержание фактических смол по месту производства оказываются в норме.

Так как в настоящее время сроки реализации автомобильных бензинов (доставка по цепочке нефтеперерабатывающий завод-нефтебаза-автозаправка не превышают 5–7 дней, реализация на автозаправке в течении 3–4-х суток) минимальны, то нарастание концентрации смол не выходит за установленные нормы. Однако в случае увеличения сроков доставки, тем более хранения в течении гарантийных сроков хранения на нефтебазах (пунктах хранения) происходит резкое увеличение концентрации смол, даже при минимальном контакте с кислородом воздуха и проведении мероприятий по обескислороживанию бензинов [5].

Эта проблема не нова. Еще в 1942 году Германское командование вермахта (вооруженные силы) предъявляло претензии к качеству танкового (коксохимического) бензина по смолам, поставляемого на восточный фронт, так как сроки транспортировки доходили до 2 месяцев. В современных условиях такие проблемы уже существуют при производстве различных видов топлив из горючих сланцев и каменных углей (Эстония, Германия, Франция). В перспективе для Республики Татарстан данная проблема будет актуальна ~ через 7–10 лет с учетом предполагаемой крупнотоннажной переработки имеющихся запасов трудноизвлекаемых природных битумов [4, 6].

Поэтому, нами были проведены исследования по оценке осмоляемости некондиционных автомобильных бензинов, выработанных из различного углеродсодержащего сырья.

| Автобензин        | Содержание фактических смол, мг на 100 см <sup>3</sup> | Кислотность, мг КОН на 100 см <sup>3</sup> | Водородный показатель, рН | Содержание серы, % масс | Плотность, при 20°C, кг/м <sup>3</sup> |
|-------------------|--|--|---------------------------|-------------------------|--|
| «Сланцевый»       | 350–380  | 6.1  | 6.2–6.3                   | 2.1-2.3                 | 780–785                                |
| «Коксохимический» | 2300–2400  | 2.2  | 5.9–6.0                   | 0.8-0.9                 | 740–750                                |
| «Нижекамский»     | 1350–1390  | 4.9  | 6.1–6.3                   | 0.018                   | 760–770                                |

Таб. 1 — Физико-химические параметры исследуемых автобензинов

| Автобензин        | Содержание групповых компонентов, % масс. |              |         |              |
|-------------------|---|--------------|---------|--------------|
|                   | Аренов                                    | Циклоалканов | Алканов | Непредельных |
| «Сланцевый»       | 12.22                                     | 2.97         | 10.55   | 73.83        |
| «Коксохимический» | 15.67                                     |              | 65.53   | 18.80        |
| «Нижекамский»     | 18.76                                     | 4.37         | 73.47   | 3.40         |

Таб. 2 — Структурно-групповой состав автобензинов

Оценивалась осмоляемость автобензинов с минимальным контактом кислорода воздуха в течении 1 и 3 месяцев.

Аналізу подвергались: некондиционный автобензин, полученный из горючих сланцев; некондиционный автобензин («сланцевый» автобензин), с добавлением бензиновой фракции жидких продуктов коксохимии («коксохимический» автобензин); некондиционный автобензин Нижнекамского НПЗ («нижнекамский» автобензин).

Исходные физико-химические параметры исследуемых некондиционных автобензинов приведены в таблице 1, а структурно-групповой состав в таблице 2.

Анализ таблицы 1 показывает, что исходные некондиционные автобензины имеют высокое содержание фактических смол и повышенную кислотность (слабокислая среда). Кроме того, «сланцевый» и «коксохимический» автобензины содержат высокое содержание общей серы и непредельных углеводородов (табл. 1 и 2).

На втором этапе было произведено исследование кинетики осмоления этих бензинов в течении месяца. Кинетика осмоления при температуре 20–22°C «сланцевого» автобензина приведена на рисунке 1, «нижнекамского» автобензина на рисунке 2, «коксохимического» автобензина на рисунке 3.

Анализ кинетики осмоления показывает, что с увеличением содержания фактических смол в составе автобензинов скорость осмоления существенно снижается (см. табл.2). Такое поведение характерно как для автобензина с низким содержанием непредельных углеводородов («нижнекамский», с содержанием непредельных углеводородов 3.4% масс.), так и для автобензина с достаточно высоким содержанием непредельных углеводородов («коксохимический», с содержанием непредельных углеводородов 18.8% масс.). С повышением температуры скорость осмоления увеличивается ~ на 10–15% (см. рис.1).

Получается, что при достаточно высоком содержании исходных фактических смол в автобензине, образующиеся смолы тормозят процесс окисления (см.табл.3). При этом содержание непредельных углеводородов снижается незначительно. Так степень осмоления (А), рассчитанная по формуле 1, для высокоосмоленных автобензинов («нижнекамского» и «коксохимического») за 30 дней не превысила 4.2 и 1.1% отн. соответственно. При этом, чем выше концентрация смол, тем ниже скорость осмоления (для «коксохимического» автобензина средняя скорость осмоления в течении 30 дней составила ~ 0.74 мг/100см<sup>3</sup>

смол в день, а для «Нижнекамского» 2.17 мг/100 см<sup>3</sup> смол в день).

$$A = \frac{F_1 - F_0}{F_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

где А — степень осмоления, % отн.;  
F<sub>0</sub> — концентрация фактических смол в начале эксперимента, мг/100 см<sup>3</sup>;  
F<sub>1</sub> — концентрация фактических смол через 30 суток, мг/100 см<sup>3</sup>.

$$v = \frac{F_1 - F_0}{30} \quad (2)$$

где v — скорость осмоления, мг/100 см<sup>3</sup> смол в день;

Это подтверждают также результаты окисления «коксохимического» автобензина в течении 3 месяцев (см. рис. 4). Через три месяца содержание непредельных углеводородов в составе «коксохимического» бензина снизилось с 18.8% масс до 15.2% масс. Степень осмоления за три месяца составила всего ~ 3.6% отн., а скорость осмоления ~ 0.94 мг/100 см<sup>3</sup> смол в день.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Чем выше содержание смол в составе бензинов, тем ниже скорость осмоления. Такая тенденция характерна для автобензинов, полученных из различного углеводородсодержащего сырья;
2. Можно предположить, что в качестве антиоксидантов товарных автобензинов, полученных из жидких продуктов переработки каменного угля и горючих сланцев, могут использоваться вещества, структурно напоминающие смолы (в том числе и обладающие кислым характером). По составу эти вещества должны содержать бензольные и нафтенные кольца, а в качестве заместителей — гидроксигруппы, и, вполне возможно кислотную или нитрогруппу(ы). Такой состав антиокислителей, на наш взгляд, не только будет эффективен, но и совместим с оксигенатами и дополнительно «давать» антидетанационный эффект.

#### Итоги

Проведены исследования по кинетике осмоления бензинов из различного углеводородного сырья.

#### Выводы

Чем выше содержание смол в составе бензинов, тем ниже скорость осмоления.

#### Список использованной литературы

1. Сафонов А.С., Ушаков А.И., Чечкенов И.В. Автомобильные топлива: Химмотология. Эксплуатационные свойства. СПб.: НПИКЦ, 2002. 264 с.
2. Анисимов И.Г., Бадыштова К.М., Бнатов С.А. и др. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Под редакцией В.М. Школьников.

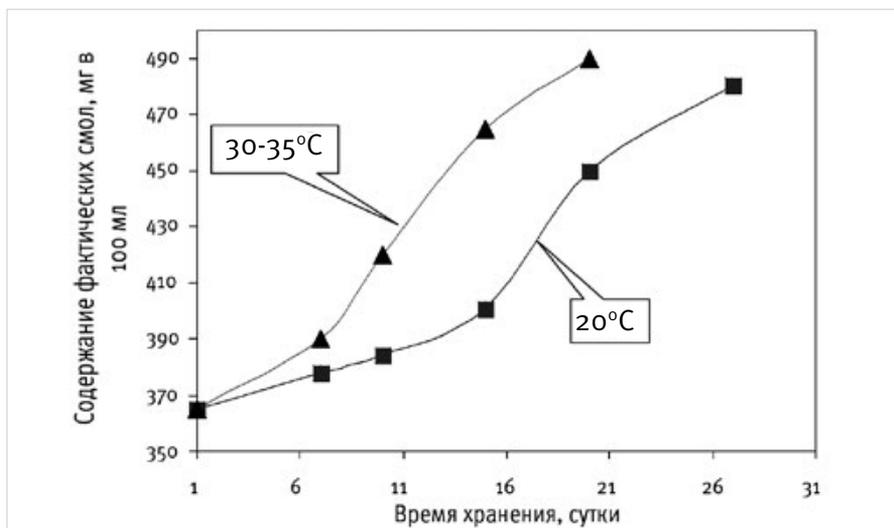


Рис. 1 — Кинетика осмоления сланцевого бензина

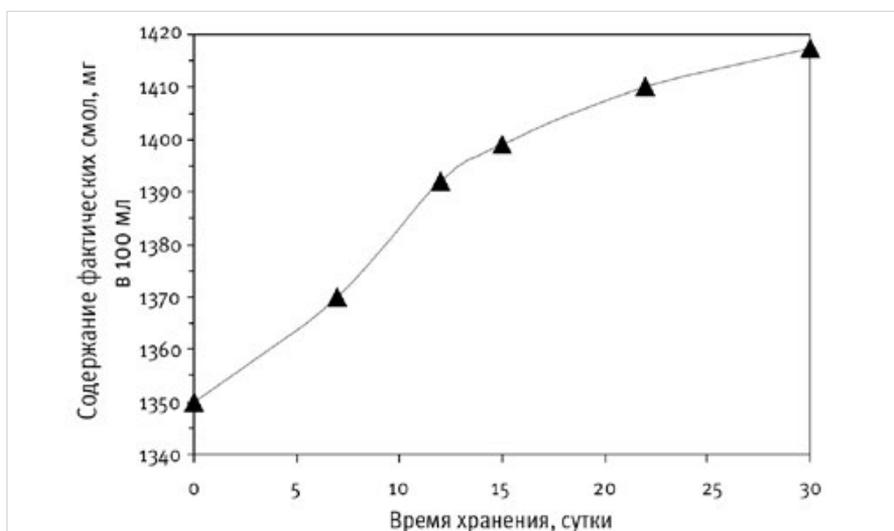


Рис. 2 — Кинетика осмоления нижнекамского автобензина при 20°C

- Изд. 2-е переработанное и дополненное. М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 1999. 596 с.
3. Материалы VI Международной научно-практической конференции «Автомобиль и техносфера» (ICATS, 2011). Казань: ЗАО «Мир без границ», 2011. С. 215–216.
  4. Повышение нефтеотдачи пластов на поздней стадии разработки нефтяных месторождений и комплексное освоение высоковязких нефтей и природных битумов: Материалы международной научно-практической конференции. Казань: Фэн, 2007. 723 с.
  5. РД 153-39.4-034-98. Инструкция по контролю и обеспечению сохранности качества нефтепродуктов на предприятиях трубопроводного транспорта и нефтебазах. М.: ИПП ЦНИИТЭнефтехим, 1999. 56 с.
  6. 20 лет РАЕН. Сборник Статей. Секция нефти и газа. М.: Техника, ТУМА ГРУПП, 2011. 288 с.

| Автобензин      | Исходное содержание фактических смол, мг на 100 см <sup>3</sup> | А, степень осмоления, % отн. | ν, средняя скорость осмоления, мг/100 см <sup>3</sup> смол в день |
|-----------------|---|------------------------------|---|
| Сланцевый       | 365   | 33.3                         | 4   |
| Нижнекамский    | 1350  | 4.2                          | 2.17  |
| Коксохимический | 2366  | 1.1                          | 0.74  |

Таб. 3 — Степень осмоления автобензинов за 30 дней

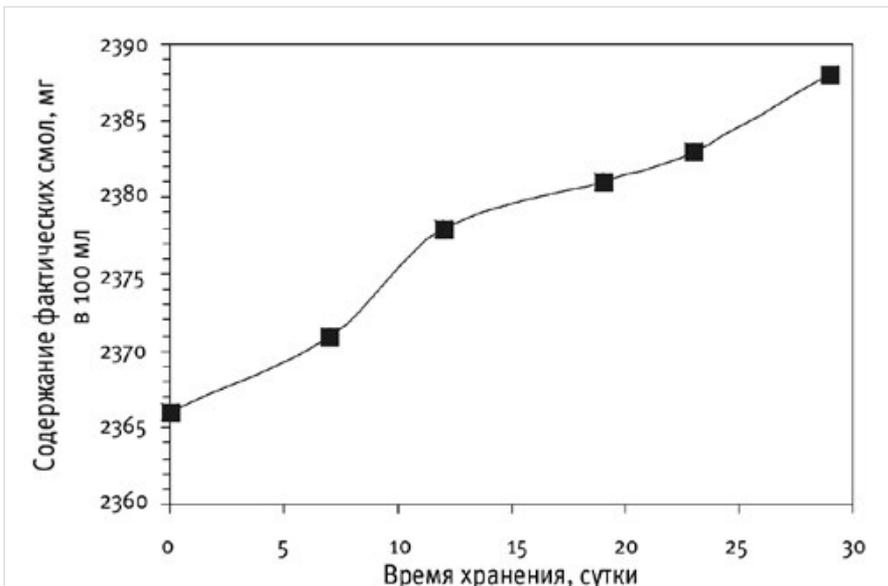


Рис. 3 — Кинетика осмоления коксохимического автобензина при 20°C

ENGLISH

OIL REFINING

## Substandard gasoline gumming kinetics

UDC 622.650.401

### Authors:

**Vilen N. Sharifullin** — professor., Dr., Head of the Department<sup>1</sup>

**Andrey V. Sharifullin** — professor., Dr.<sup>2</sup>

**Lia R. Baybekova** — dotsent, PhD<sup>2</sup>; [l\\_baibekova@mail.ru](mailto:l_baibekova@mail.ru)

<sup>1</sup>Kazan State Energy University, Kazan, Russian Federation

<sup>2</sup>Kazan State Technological University, Kazan, Russian Federation

### Abstract

Determined kinetics of gumming substandard motor gasoline obtained from a variety of carbon fuels (oil, coal, shale oil). It was found that the higher the content of resins in the composition of gasoline, the lower the gumming speed. Such tendency is obtained for gasoline produced from a different carbon fuels.

### Materials and methods

The determination of the actual pitches in motor fuels by evaporation jet.

### Results

Researches on the kinetics of various resinification gasoline hydrocarbons.

### Conclusions

The content of pitches as a part of gasolines is higher, the speed of an resinification is lower.

### Keywords

motor gasoline, oil shale, coal, resins, quality, kinetics of gumming

### References

1. Safonov A.S., Ushakov A.I., Chechkenev I.V. *Avtomobil'nye topliva: Khimotologiya. Eksploatatsionnye svoystva* [Automotive Fuel Himotologiya. Performance characteristics]. Saint Petersburg: NPIKTS, 2002, 264 p.
2. Anisimov I.G., Badyshtova K.M., Bnatov S.A. and others. *Topliva, smazochnye materialy, tekhnicheskie zhidkosti. Assortiment i primeneniye. Pod redaktsiye V.M. Shkol'nikova. Izd. 2-e pererabotannoe i dopolnnoe* [Fuel, lubricants, technical liquids. Range and application: ed. V.M. Shkolnikova. 2-nd issue — rev. and add.]. Moscow: *Techinform*, 1999, 596 p.
3. *Materialy VI Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Avtomobil' i tekhnosfera»* (ICATS, 2011) [Articles VI International Scientific and Practical Conference «The car and the Technosphere» (ICATS, 2011)]. Kazan: *Mir bez granic*, 2011, pp. 215–216.
4. *Povyshenie nefteotdachi plastov na pozdney stadii razrabotki neftyanykh mestorozhdeniy i kompleksnoe osvoenie vysokovyazkikh neftey i prirodnykh bitumov: Materialy mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Increased oil recovery late in the development of oil fields and the comprehensive development of high-viscosity oil and natural bitumen: Proceedings of the International Scientific Conference]. Kazan: *FEN* (Tatarstan Academy of Sciences), 2007, 723 p.
5. RD 153-39.4-034-98. *Instruktsiya po kontrolyu i obespecheniyu sokhrannosti kachestva nefteproduktov na predpriyatiyakh truboprovodnogo transporta i neftebazakh*. [User Control and preservation of quality petroleum products at enterprises of pipelines and tank farms]. Moscow: *IPP TsNIITEneftehim*, 1999, 56p.
6. *20 let RAEN. Sbornik Statey. Sektsiya nefiti i gaza*. [20 years of Natural Sciences. Collection of Articles. Section Oil and gaza]. Moscow: *Tehnika, TUMA GROUP*, 2011, 288 p.