

УДК 662.7

## РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НОВОГО КОМПОНЕНТА АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ НА БАЗЕ ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА НЕФТЕХИМИИ

© 2020 г. А. А. Ганина<sup>а</sup>, \*, И. Е. Кузора<sup>а</sup>, С. Г. Дьячкова<sup>б</sup>, Д. А. Дубровский<sup>а</sup>, И. А. Семёнов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>АО «Ангарская нефтехимическая компания», Ангарск, Россия

<sup>б</sup>Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

\*e-mail: GaninaAA@anhk.rosneft.ru

Поступила в редакцию 24.09.2019 г.

После доработки 10.01.2020 г.

Принята к публикации 10.01.2020 г.

Описан способ получения нового компонента автомобильных бензинов на базе побочных продуктов нефтехимии и нефтепереработки — легкокипящих дистиллятов фракционирования реакционной смеси синтеза бутиловых спиртов (ЭГИБС) и гексановой фракции процесса изомеризации легкого прямогонного бензина (гексановая фракция). Методами газожидкостной хроматографии и кулонометрического титрования установлено, что ЭГИБС представляет собой смесь простых бутиловых эфиров, бутиловых спиртов и воды, и может использоваться в качестве компонента автомобильных бензинов после удаления воды. Обезвоживание ЭГИБС проводили методами ректификации и экстракции. Установлено, что процесс экстракции имеет ряд преимуществ, позволяя эффективно отделять воду без примеси органических соединений. Выбор селективного растворителя (гексановая фракция) путем расчета фазового равновесия согласно модели NRTL позволил получить в результате экстракции с последующим отделением воды новый компонент автобензинов — гексановая фракция + 10% ЭГИБС. Показано, что неэтилированный бензин марки АИ-92-К5, полученный с добавлением 8 мас. % нового компонента, полностью соответствует требованиям нормативных документов. На основании данных лабораторных испытаний по определению скорости осаждения воды был выполнен технологический расчет сепаратора для разделения гексанового экстракта ЭГИБС и воды. Предложено использование коалесцирующих устройств для существенного уменьшения размеров сепаратора. По предварительным оценкам использование ЭГИБС (около 250 т/мес.) в составе нового компонента позволит получить экономический эффект около 13 млн руб. в год и может рассматриваться как способ увеличения маржинальности продукции.

**Ключевые слова:** автомобильные бензины, оксигенаты, эфирная головка изобутилового спирта, экстракция, ректификация

**DOI:** 10.31857/S0040357120040053

### ВВЕДЕНИЕ

Объем производимого в Российской Федерации автомобильного бензина растет с каждым годом. Улучшение качества и снижение себестоимости выпускаемых нефтепродуктов являются основными задачами, стоящими перед отечественной нефтеперерабатывающей промышленностью [1].

Одним из распространенных способов решения данных задач является использование антидетонационных добавок, улучшающих характеристики товарных топлив и позволяющих использовать для увеличения объема выпуска бензинов низкооктановые компоненты. В качестве подобных добавок в большинстве случаев используют различные продукты нефтехимии, содержащие в

своем составе атомы азота или кислорода (оксигенаты), что приводит к повышению себестоимости автобензинов из-за дополнительных затрат на производство данных продуктов [2–4].

Поэтому важно найти новые источники оксигенатов, позволяющие снизить себестоимость товарных топлив путем расширения сырьевой базы. Многие побочные продукты нефтепереработки и нефтехимии представляют собой смесь органических соединений, воды и механических примесей, утилизация которых требует технологических и энергетических затрат. Вместе с тем они являются источниками ценных углеводородов, для которых необходимо найти эффективный способ применения. Ранее нами была показана возможность использования одного из видов нефтесодержащих

отходов – побочного продукта товарного производства – в качестве компонента моторных топлив [5]. В работах [6–8] приведены сведения о применении бутиловых спиртов в качестве компонентов и добавок к моторным топливам. Одним из побочных продуктов нефтехимии является легкокипящий дистиллят фракционирования реакционной смеси синтеза бутиловых спиртов (эфирная головка изобутилового спирта – далее ЭГИБС). Изучение возможности вовлечения ЭГИБС в моторные топлива ранее не проводилось. Вместе с тем ЭГИБС – это сложная смесь углеводородов и воды, поэтому вовлечение данного продукта в любой процесс компаундирования требует предварительной подготовки, связанной с выделением органической составляющей.

В связи с этим целью настоящей работы является разработка способа получения нового компонента моторных топлив на базе легкокипящих дистиллятов фракционирования реакционной смеси синтеза бутиловых спиртов для расширения сырьевой базы производства автомобильных бензинов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования был выбран образец ЭГИБС с содержанием воды 4.6 мас. %. Массовую долю воды в исходных и лабораторных образцах определяли кулонометрическим титрованием по методу Карла Фишера по ASTM D 6304 на автоматическом титраторе METTLER TOLEDO C20. Аликвоту вводили в емкость для титрования, в которой йод для реакции Карла Фишера генерируется кулонометрически на аноде. После титрования всей воды избыток йода обнаруживали электрометрическим детектором конечной точки и завершали титрование. На основании стехиометрии реакции 1 моль йода реагирует с 1 молекул воды. Таким образом, согласно закону Фарадея, количество воды является пропорциональным общему среднему количеству тока.

Массовую долю компонентов в исходном образце и продуктах ректификации определяли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на газовом хроматографе “Цвет-800” с детектором по теплопроводности, температура термостата детектора 220°C, температура колонок 110°C, газ-носитель – гелий, расход газа-носителя 50 см<sup>3</sup>/мин. Колонки 6 м × 3 мм, сорбент – диатомитовый кирпич с нанесенной на него жидкой фазой Тритон-100 (10% от массы твердого носителя). Массовую долю компонентов рассчитывали методом внутренней нормализации.

Вариант I. В качестве одного из возможных способов обезвоживания ЭГИБС нами был исследован метод отгонки воды.

В экспериментах для отгона воды от ЭГИБС использовали аппарат с системой дистилляции со спиралеобразной вращающейся насадкой (модель М-690). Диаметр колонки – 8 мм, высота колонки – 90 см, температура паров с верха колонки – 102°C, рабочее давление – от 1.0 до 0.1 кгс/см<sup>2</sup>, число теоретических тарелок – до 85, материал – стекло.

Вариант II. Для процесса обезвоживания ЭГИБС методом экстракции были выбраны три селективных растворителя:

гексановая фракция процесса изомеризации легкого прямогонного бензина, выкипающая в интервале 26–80°C (I);

прямогонная бензиновая фракция, выкипающая в интервале 70–95°C (II);

гидроочищенная тяжелая фракция бензина каталитического крекинга, выкипающая в пределах 130–220°C (III).

Исходную ЭГИБС, содержащую 4.6 мас. % воды, экстрагировали вышеназванными растворителями в массовом соотношении 1 : 9 (ЭГИБС : экстрагент) и затем сепарировали водный слой методом отстаивания при температуре 20°C. Об окончании разделения слоев судили по визуальным исчезновению помутнения верхнего слоя. Органический слой анализировался на содержание остаточной влаги кулонометрическим титрованием по методу Карла Фишера [9].

Для исходной ЭГИБС и лабораторных образцов, полученных в процессе экстракции, оценивали октановое число по исследовательскому (ИОЧ) и моторному (МОЧ) методам и коррозионную активность. ИОЧ определяли по ГОСТ 8226 и МОЧ по ГОСТ 511. В качестве стандартного одноцилиндрованного двигателя использовали установки отечественного производства типа УИТ-65.

Коррозионную активность определяли с помощью стального стержня, погруженного в смесь испытуемого лабораторного образца и дистиллированной воды. Процедура исследований предусматривала выдерживание полированного стального стержня в смеси 300 мл испытуемого образца и 30 мл дистиллированной воды при 35 ± 1°C в течение 4 ч при постоянном перемешивании. Степень коррозии стержня оценивалась визуальным обследованием его поверхности с присвоением баллов по шкале от 0 до 3, где балл “0” характеризовал отсутствие видимых следов коррозии, а балл “3” – наличие признаков сильной коррозионной активности (пятна и потускнения на поверхности стержня занимают более 5% площади).

**Таблица 1.** Компонентный состав (мас. %)

№ п.п.	Наименование компонента	В усредненной пробе ЭГИБС	В кубовом остатке после ректификации	В отгоне
1	Диизобутиловый эфир	1.6	0.7	6.5
2	Эфиры муравьиной кислоты (изобутилформиат)	11.9	8.4	16.6
3	Дибутиловый эфир	27.7	36.1	7.2
	Сумма эфиров	41.2	45.2	30.3
4	изо-бутанол	48.0	47.4	50.2
5	н-бутанол	1.3	1.6	0.2
6	Вода	4.6	0.1	18.1
7	Пентан-гексановая фракция	0.1	менее 0.1	0.1
8	Изомасляный альдегид	менее 0.1	менее 0.1	менее 0.1
9	Масляный альдегид	0.1	менее 0.1	0.3
10	Неидентифицированные органические соединения	4.6	5.6	0.7
11	Высококипящие углеводороды	0.1	0.1	0.1
	Сумма компонентов по пп. 7–11	4.9	5.7	1.2

Содержание органических компонентов (№ 1–5 и 7–11) определено методом ГЖХ, воды (№ 6) – кулонометрическим титрованием.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование ЭГИБС в качестве компонента автомобильных бензинов до наших исследований не рассматривалось вследствие значительного содержания в нем воды, попадание которой в моторные топлива недопустимо. Избыточная влага в бензинах приводит к расслоению товарного топлива, снижению детонационной стойкости бензинов за счет растворения в водной фазе оксигенатов, повышению коррозионной активности топлив, усложнению процесса эксплуатации автомобилей при отрицательных температурах вследствие помутнения топлива и замерзания избыточной воды в топливной системе. Следовательно, прямое вовлечение ЭГИБС в состав товарных автомобильных бензинов без предварительной стадии обезвоживания невозможно.

Методом ГЖХ показано, что органическая фаза ЭГИБС представляет собой смесь простых бутиловых эфиров и спиртов (табл. 1), что позволило предложить использование этого побочного продукта в качестве компонента бензинов.

С целью разработки эффективного способа предварительной подготовки (обезвоживания) ЭГИБС нами были исследована применимость двух подходов: ректификации с отгоном воды в виде азеотропной смеси (вариант I) и экстрагиро-

вания углеводородов из ЭГИБС селективным растворителем (вариант II).

В ходе изучения варианта I установлено, что технологические характеристики аппарата М-690 и заданный режим (см. экспериментальную часть) позволяют удалить из основного продукта (ЭГИБС) до 22% водно-органической смеси, содержащей в своем составе 18.1 мас. % воды. В кубе остается ЭГИБС с содержанием воды 0.1 мас. %. Вместе с тем идентифицированные методом ГЖХ в водно-органическом отгоне низкомолекулярные эфиры и спирты (табл. 1) ограничивают применение метода ректификации для обезвоживания ЭГИБС, так как он требует для своей реализации дополнительных капитальных затрат на очистные сооружения.

Эффективность обезвоживания ЭГИБС методом экстракции была определена путем оценки фазового равновесия модельной системы растворитель–ЭГИБС–вода. Выбор селективного растворителя производился на основании результатов расчета фазового равновесия согласно модели NRTL. Установлено, что наиболее селективным из исследуемых растворителей является гексановая фракция процесса изомеризации легкого прямогонного бензина (I). Преимуществом данного экстрагента является то, что это доступный, многотоннажный, побочный продукт нефтепереработки. Моделирование процесса экстракции при этом

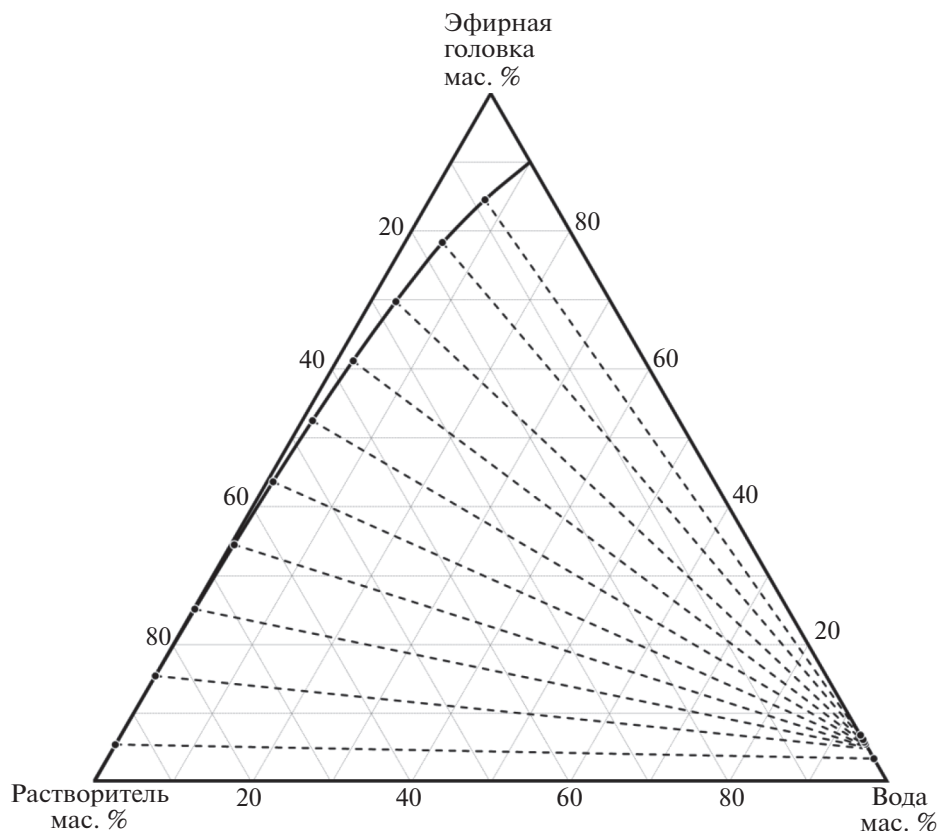


Рис. 1. Результаты расчета фазового равновесия для системы растворитель–эфирная головка–вода.

проводилось путем упрощения бензиновой фракции до чистого *n*-гексана. Выполненные расчеты фазового равновесия при температуре 20°C (рис. 1) позволили оценить эффективность процесса экстракции и определить границы растворимости компонентов. Показано, что экстрагирование ЭГИБС при помощи селективного растворителя позволит снизить содержание воды в органической фазе до 200 мг/кг.

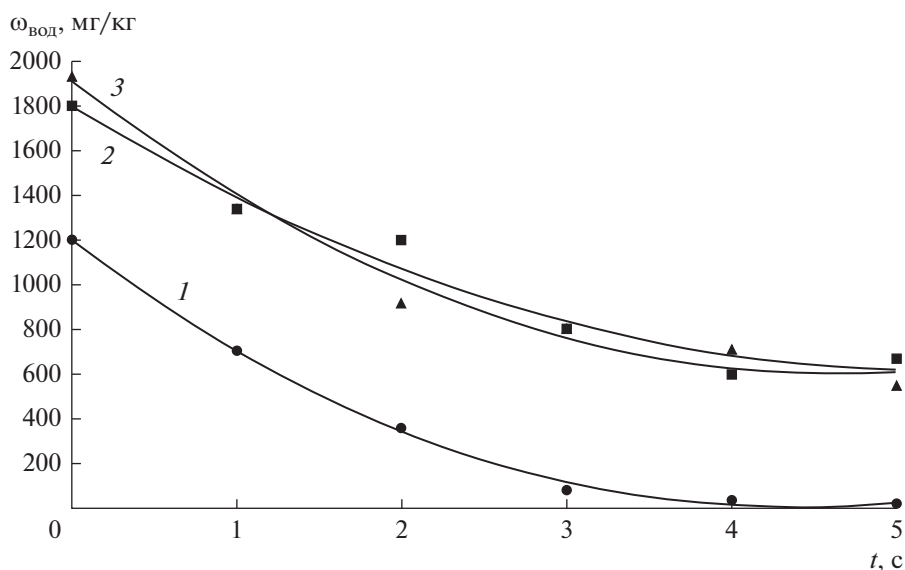
Для процесса обезвоживания ЭГИБС по варианту II с применением селективных растворителей (табл. 2) установлено, что максимальное снижение массовой доли воды достигается при использовании в качестве экстрагента гексановой

фракции (I в табл. 2) за наименьший промежуток времени (рис. 2, кривая I). Следует отметить, что в процессе экстракции углеводороды в водную фазу не переходят, количество водной фазы после сепарации не превышает таковое в исходном ЭГИБС. Поэтому образующаяся водная фаза для своей утилизации не требует дополнительных очистных сооружений и может быть направлена в общую систему сточных вод предприятия.

Таким образом, использование варианта II — экстракции с селективным растворителем для предварительной подготовки ЭГИБС является наиболее оптимальным для получения нового компонента автомобильных бензинов (ГФ + ЭГИБС),

Таблица 2. Данные по экстракции ЭГИБС органическими растворителями

Экстрагент	$\omega_{\text{воды}}$ , мг/кг		
	в исходном экстрагенте	в смеси ЭГИБС–экстрагент в момент приготовления	в органическом слое после сепарации
I	16	1200	20.0
II	44	1940	555.5
III	27	1800	670.0



**Рис. 2.** Изменение содержания воды в органическом слое во время отстаивания с различными экстрагентами: 1 – гексановая фракция процесса изомеризации легкого прямогонного бензина, выкипающая в интервале 26–80°C; 2 – прямогонная бензиновая фракция, выкипающая в интервале 70–95°C; 3 – гидроочищенная тяжелая фракция бензина каталитического крекинга, выкипающая в пределах 130–220°C.

получаемого путем смешения гексановой фракции и побочного продукта производства бутиловых спиртов с последующим отделением воды.

Для полученного компонента автомобильных бензинов (ГФ + ЭГИБС) определили важные эксплуатационные характеристики: октановое число по исследовательскому и моторному методам и коррозионную активность (табл. 3) [10].

Полученные данные позволяют сделать вывод, что вовлечение 10 об. % ЭГИБС в гексановую фракцию не усиливает коррозионную активность и повышает октановое число последней на 0.8/0.3 единиц по исследовательскому и моторному мето-

дам соответственно (см. табл. 3). Лабораторный образец неэтилированного бензина марки АИ-92-К5, полученный с вовлечением нового компонента (ГФ + ЭГИБС) в количестве 8 мас. %, соответствует требованиям по качеству ГОСТ 32513.

Для масштабирования процесса получения нового компонента автомобильных бензинов были проведены лабораторные испытания по определению скорости осаждения воды и расчет сепарационного аппарата.

Наиболее просто в аппаратном исполнении проводить процесс экстракции ЭГИБС путем смешения ее с экстрагентом в трубах с помощью

**Таблица 3.** Результаты оценки коррозионной активности и детонационной стойкости (ИОЧ/МОЧ) исследуемых образцов

№	Состав лабораторного образца	Визуальное обследование	Степень коррозии (баллы)	ИОЧ/МОЧ
1	ЭГИБС	Пятна и потускнения занимают более 5% площади поверхности стержня	3	85.2/77.4
2	Гексановая фракция	Пятна и потускнения занимают не более 5% площади поверхности стержня	2	77.0/74.6
3	Гексановая фракция + 10 об. % ЭГИБС после отделения воды (ГФ + ЭГИБС)	Пятна и потускнения занимают не более 5% площади поверхности стержня	2	77.8/74.9
4	Неэтилированный бензин марки АИ-92-К5 + 8 мас. % ГФ + ЭГИБС	Отсутствуют видимые следы коррозии в виде пятен и точек	0	92.0/84.1

**Таблица 4.** Результаты испытаний по гравитационному осаждению водной фазы

$L$ , м	$t$ , с	$t_{\text{общ}}$ , с	$L_{\text{общ}}$ , м	$v$ , мкм/с
0.0161	1860	1860	0.0161	8.66
0.0242	2520	4380	0.0403	9.60
0.0161	1740	6120	0.0564	9.25
0.0081	2040	8160	0.0645	3.97

$v_{\text{cp}} = 8.0$  мкм/с

стандартного поточного смесителя. Процесс отстаивания образовавшейся водной фазы при этом рекомендуется выполнять в двухфазном сепараторе для разделения эмульсий [11].

В качестве исходной смеси в аппарат непрерывно подается смесь гексановой фракции и ЭГИБС. Сверху сепаратора через центральную трубу отводится смесь гексановой фракции и обезвоженной ЭГИБС – компонент автомобильного бензина. Снизу удаляется водная фаза. К достоинствам данного аппарата можно отнести отсутствие движущихся частей и простоту обслуживания.

Для оценки эффективности процесса отстаивания были проведены испытания, необходимые для определения скорости осаждения воды. В опытах использовалась смесь ЭГИБС (10 об. %) и гексановой фракции (90 об. %). После смешения компонентов в мерном цилиндре вследствие образования дисперсной водной фазы происходило

помутнение смеси. По прошествии некоторого времени в верхней части цилиндра можно было наблюдать образование чистого органического слоя. По скорости перемещения нижней границы этого слоя по высоте цилиндра можно было судить о скорости осаждения капель дисперсной воды. Результаты полученных измерений представлены в табл. 4.

На основании проведенных исследований для выполнения оценочных расчетов технологического оборудования была принята скорость гравитационного осаждения дисперсной воды, равная 8.0 мкм/с.

Исходные расходы потоков для расчета аппарата представлены в табл. 5.

В табл. 6 приведены основные физико-химические свойства потоков.

Исходя из измеренной в ходе испытаний скорости осаждения, определили характерный диаметр капель воды  $d = 3.8 \times 10^{-6}$  м. Так как число Рейнольдса меньше 2 ( $Re = 6.24 \times 10^{-5}$ ), жидкость имеет ламинарный режим течения. Требуемая поверхность осаждения составляет 181 м<sup>2</sup> [12].

Расчеты показали, что для обеспечения требуемой производительности по обезвоживанию ЭГИБС путем гравитационного осаждения требуется отстойная емкость больших размеров (условный диаметр поверхности осаждения равен 15.1 м). Существенное уменьшение размеров требуемого аппарата может быть достигнуто за счет установки коалесцирующих устройств, способствующих укрупнению капель дисперсной воды и, как следствие, увеличению скорости осаждения. Кроме

**Таблица 5.** Материальный баланс процесса

Входящие потоки		Исходящие потоки	
поток	$D$ , кг/ч	поток	$D$ , кг/ч
ЭГИБС	333.3	Компонент автобензина	2686.9
– в том числе вода (5 мас. %)	16.7	– в том числе ЭГИБС (10 мас. %)	316.6
Гексановая фракция	2370.3	Вода	16.7
Итого	2703.6	Итого	2703.6

**Таблица 6.** Свойства потоков

Свойство	ЭГИБС	Гексановая фракция	Вода	Компонент автобензина
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	788.1	656.3	1000	669.5
$\eta$ , Па с	$1.566 \times 10^{-3}$	$0.2938 \times 10^{-3}$	$0.9227 \times 10^{-3}$	$0.3268 \times 10^{-3}$

того, скорость осаждения может быть значительно увеличена в случае проведения процесса обезвоживания под действием центробежных сил в гидроциклонах или центрифуге.

Для оценки предварительного экономического эффекта с учетом планов производства были проведены расчеты с использованием программы Aspen PIMS<sup>1</sup>. Использование ЭГИБС (около 250 т/мес.) в составе нового компонента позволит получить экономический эффект около 13 млн руб. в год.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ получения нового компонента автомобильных бензинов на базе побочных продуктов нефтехимии и нефтепереработки — легкокипящих дистиллятов фракционирования реакционной смеси синтеза бутиловых спиртов (ЭГИБС) и гексановой фракции процесса изомеризации легкого прямогонного бензина за счет комплексного применения методов экстракции и разделения. Показана возможность расширения сырьевой базы для производства автомобильных бензинов.

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$C_{\text{вод}}$	концентрация воды, мас. %
$D$	расход, кг/ч
$d$	диаметр, м
$L$	длина пройденного отрезка, м
$L_{\text{общ}}$	общий пройденный путь, м
$T$	температура, °С
$t$	время, с
$\eta$	вязкость, Па с
$\rho$	плотность, кг/м <sup>3</sup>
$v$	скорость осаждения, мкм/с
$\omega_{\text{вод}}$	содержание воды, мг/кг
Re	число Рейнольдса

### ИНДЕКСЫ

общ	общий
ср	средний

<sup>1</sup> Aspen PIMS program (Process Industry Modeling System). <https://www.aspentech.com/en/resources/brochure/aspen-pims-family> (дата обращения: 24.04.2019). PIMS — экономико-технологическая система моделирования нефтепереработки — инструмент построения методом линейного программирования (ЛП) моделей планирования процессов нефтепереработки для создания оптимальных планов, включая оценку альтернатив сырой нефти, промежуточно-го сырья, сырья, получаемого за границами рассматриваемой установки, технологий, продуктов и рынков.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Храпов Д.В., Короткова Н.В., Клейменов А.В., Головоачёв В.А.* Интенсификация процессов производства бензинов различных марок на основе учета межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси и состава перерабатываемого сырья // Хим. технол. топл. масел. 2017. № 2. С. 24.
2. *Капустин В.М.* Технология производства автомобильных бензинов. М.: Химия, 2015.
3. *Бурмистров О.А., Лебедев С.Р., Кузнецова Л.Н., Хотулев Г.П., Платковский Е.А., Белянский В.П., Лесовой Г.А., Бевз В.В., Саримов Р.Ш.* Композиция углеводородного топлива. Патент 1838383 СССР // Бюлл. изобрет. 1993. № 32.
4. *Кузора И.Е., Дубровский Д.А., Марущенко И.Ю., Артемьева Ж.Н., Забродина С.В., Ганина А.А., Дьячкова С.Г.* Опыт и аспекты производства бензинов неэтилированных с вовлечением бутиловых спиртов в АО «АНХК» // Мир нефтепрод. Вестн. нефт. компаний. 2016. № 10. С. 25.
5. *Ганина А.А., Кузора И.Е., Дьячкова С.Г., Дубровский Д.А., Седлов Д.Н.* Использование побочных потоков товарного производства нефтепродуктов // Изв. вузов. Прикл. хим. биотехнол. 2019. Т. 9. № 3. С. 536. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-3-536-546>
6. *Амирханов М.К., Амирханов К.Ш., Ахметов А.Ф., Белоусова О.Ю., Янаев Р.Ш.* Гидрогенизат производства бутиловых спиртов как компонент автомобильных бензинов // Башк. хим. ж. 2011. Т. 18. № 3. С. 34.
7. *Хомина Л.С., Микишев В.А., Забродина С.В., Тютрина Н.В., Цветков Д.А., Симонов К.К.* Опыт применения гидрогенизата бутиловых спиртов в технологии приготовления автомобильных бензинов современных спецификаций // Мир нефтепрод. Вестн. нефт. компаний. 2011. № 9. С. 38.
8. *Ишмияров М.Х., Рахимов Х.Х., Рогов М.Н., Жилиев Н.П., Хворов А.П., Федорова Т.А., Хворова Е.П., Сабьлин И.И.* Перспективы развития новых технологий получения различной товарной продукции на основе бутиловых спиртов и отходов производства // Нефтеперераб. нефтехим. 2003. № 10. С. 46.
9. ASTM D 6304. Стандартный метод определения содержания воды в нефтепродуктах, смазочных маслах и присадках с помощью кулонометрического титрования по методу Карла Фишера. СПб.: Нормдокс, 2017.
10. *Сафонов А.С., Ушаков А.И., Чечкенов И.В.* Автомобильные топлива. Химотология. Эксплуатационные свойства. Ассортимент. СПб.: НПИКЦ, 2002.
11. *Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П.* Процессы и аппараты химической технологии: учебное пособие для вузов. М.: Химия, 2011.
12. *Фролов В.Ф.* Лекции по курсу «Процессы и аппараты химической технологии». СПб.: ХИМИЗДАТ, 2003.