

Е. В. Жмаева (к.х.н., зав. лаб.), С. А. Антонов (к.х.н., в.н.с.), С. В. Заглядова (к.т.н., зам. зав. лаб.)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ЭТАНОЛА И УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ НА СВОЙСТВА АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

ООО «Объединенный центр исследований и разработок» (ООО «РН-ЦИР»),  
лаборатория каталитических процессов нефтепереработки  
119333, г. Москва, Ленинский пр. 55/1, стр. 2, тел. (495)7306101, e-mail: ZhmaevaEV@rn-rdc.ru

E. V. Zhmaeva, S. A. Antonov, S. V. Zaglyadova

## STUDY OF THE EFFECT OF ADDITIONS OF ETHANOL AND STORAGE CONDITIONS ON THE PROPERTIES OF AUTOMOBILE GASOLES

United Research and Development Centre LLC

Bld. 2, 55/1, Leninsky prospect, 119333, Moscow, Russia, ph.(495)7306101, e-mail: ZhmaevaEV@rn-rdc.ru

При проведении сравнительного анализа показателей качества бензинов с содержанием от 0.5 до 5.0 % об. этанола, хранившихся при минус 25, минус 5 и 25 °С с требованиями ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный» не выявлено снижения их качества, за исключением образца с 5.0% об. этанола. По результатам дополнительных исследований (содержание воды, температура помутнения) установлены факты, требующие особого внимания, поскольку это может являться причинами возникновения инцидентов по качеству автомобильных бензинов как при их совместном хранении, так и при постановке на производство новой продукции. Описан факт повышения вязкости и образования «киселеобразной» массы в дизельном топливе марки ДТ-З-К4/5 при температуре окружающей среды ниже минус 22 °С. Выдвинуто предположение о возможных причинах снижения качества дизельного топлива марки ДТ-З-К4/5. Представлены рекомендации и мероприятия, направленные на снижение рисков возникновения инцидентов по качеству моторных топлив.

**Ключевые слова:** бензины; дизельное топливо; оксигенаты; смешение; температура помутнения; цетаноповышающая добавка; этанол.

Производство высококачественных моторных топлив — одно из приоритетных направлений развития современной нефтеперерабатывающей промышленности. На сегодняшний день производителям топлив приходится учитывать несколько аспектов: с одной стороны, все более ужесточающиеся требования к качеству по содержанию серы, полноте

Comparative analysis of quality gasoline containing from 0.5 to 5.0 vol. % ethanol, stored at minus 25, minus 5 and 25 °C with the requirements of GOST 32513-2013 «Automotive fuels. Unleaded petrol. Specifications» does not decrease their quality, excepting the sample with 5.0% ethanol. According to the results of additional studies (water content, cloud point) of the facts that require special attention were discovered because these may cause of incidents and the quality of motor gasoline as when they are stored together, and in the production of new products. Describes the fact of increasing the viscosity and appearing «viscous like jelly» mass in the diesel fuel DF-Z-K4/5 if the ambient temperature is below minus 22 °C. Recommendations and activities for reducing the risks of incidents and the quality of motor fuels are offered.

**Key words:** cloud point; compounding; diesel fuel; ethanol; gasoline; oxygenates; wear-prevention agent.

сгорания, смазывающим свойствам, с другой стороны — ухудшение сырьевой базы за счет увеличения доли высокосернистых и тяжелых нефтей в общем объеме переработки. Все это, несомненно, сказывается на углеводородном составе получаемых топлив, который определяет их качественные характеристики, что в свою очередь влияет на эффективность действия функциональных присадок в данных топливах. Современные тенденции в произ-

Дата поступления 24.07.18

водстве и применении присадок к топливам направлены на поиск композиций, позволяющих получать многофункциональные пакеты присадок. Ввиду того, что присадки представляют собой вещества различной химической природы, вовлечение их в пакеты может быть причиной не только синергетических, но и антагонистических эффектов. Например, на НПЗ, принадлежащих одной компании, используются различные пакеты присадок, что может повлечь за собой снижение качества топлив при их совместном хранении и транспортировке.

Таким образом, актуальными являются исследования, направленные на изучение совместимости моторных топлив с различными добавками и присадками в условиях хранения и транспортировки.

В данной работе проведено изучение причин снижения качества автомобильных бензинов при введении в их состав этанола в условиях, имитирующих холодное хранение и изучение причин снижения качества дизельных топлив при введении в их состав различных функциональных присадок.

#### 1. Автомобильные бензины.

Для производства автомобильных бензинов, соответствующих действующим требованиям Технического регламента таможенного союза (ТС ТС) и Всемирной Топливной Хартии (ВТХ) <sup>1, 2</sup> в их состав вводят октаноповышающие добавки, среди которых наибольшее распространение получили кислородсодержащие соединения (оксигенаты). Использование оксигенатов позволяет повысить качество топлив и снизить токсичность продуктов сгорания <sup>3</sup>. Разрешенная концентрация оксигенатов в бензинах находится в пределах 3–15 % об. и выбирается с таким расчетом, чтобы общее содержание кислорода в топливе не превышало 2.7 % мас. <sup>1, 4</sup>. Установлено, что добавка такого количества оксигенатов не требует дополнительной регулировки и, тем более, изменения конструкции эксплуатируемых двигателей.

Бензины с оксигенатами отличаются улучшенными моющими свойствами, характеристиками горения, при сгорании образуют меньше оксида углерода и углеводов. Наиболее распространённым оксигенатом на сегодняшний день является МТБЭ. Но после того как было заявлено, что он загрязняет грунтовые воды, возрос интерес к этанолу.

#### 2. Дизельные топлива.

В условиях зимы 2015 г. в Сибирском регионе отмечены случаи снижения качества ди-

зельного топлива марки ДТ-З-К4/5. При температуре окружающей среды ниже минус 22 °С дизельное топливо плохо прокачивалось через топливно-раздаточные колонки АЗС. В результате повышения вязкости дизельного топлива и образования «киселеобразной» массы приходилось останавливать колонки с периодичностью 2 ч для смены фильтров. Промывка использованных фильтров не помогала. Было установлено, что в состав дизельного топлива входила цетаноповышающая добавка на основе 2-этилгексилнитрата, депрессорно-диспергирующая присадка на основе метилметакрилатов и противоизносная присадка. По мнению авторов, возможны две причины повышения вязкости и образования осадка в топливе: антагонистический эффект между присадками и попадание воды в топливо.

Известно, что цетаноповышающая добавка, депрессорно-диспергирующая и противоизносная присадки являются антагонистами и их совместное присутствие в топливе может являться причиной снижения его качества <sup>5, 6</sup>. Например, имеются сведения <sup>5</sup>, что не совместимы цетаноповышающая добавка Dodicet 5073 и противоизносные Dodilube 4940 и Байкат; Байкат и Lubrizol 539 M; цетаноповышающая добавка Kerobrizol ENH и противоизносные присадки Байкат и Kerokorr LA 99C; Комплексал ЭКО Д и Kerokorr LA 99C. Для композиций с участием пар присадок Keroflux 3697 и Dodiflow 5416, Keroflux 3697 и Dodiflow 4851 установлено ухудшение низкотемпературных свойств топлив. Однако, в виду отсутствия данных по использованным маркам присадок (цетаноповышающей добавки и противоизносной присадки) в составе дизельного топлива ДТ-З-К4/5, описанного выше, не представляется возможным сделать вывод об их несовместимости.

### Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования был выбран базовый бензин АИ-95-К5, не содержащий оксигенатов, в том числе этанола. С целью установления возможных причин снижения качества автомобильных бензинов вследствие введения этанола и определения его влияния на физико-химические свойства при различных температурах хранения, были приготовлены образцы с содержанием от 0.5 до 5.0 % об. этанола.

Базовый бензин и образцы с этанолом анализировались по следующим показателям:

- фракционный состав по ГОСТ 3405;
  - испытание на медной пластинке по ASTM D130;
  - температура помутнения по ГОСТ 5066,
  - содержание воды по ASTM D 4176;
  - содержание оксигенатов и кислорода по ГОСТ 13132 методом газовой хроматографии.
- Характеристика базового бензина представлена в табл. 1.

Таблица 1

**Характеристика базового бензина АИ-95-К5**

Наименование показателя	Значение
Фракционный состав, °С	
НК	28.0
10%	46.0
20%	55.0
30%	67.0
40%	81.0
50%	105.0
60%	125.0
70%	137.0
80%	149.0
90%	164.0
95%	177.0
КК	190.0
общий объем	96.7
остаток	1.4
потери	1.9
Содержание оксигенатов, % об.	менее 0.17
Содержание кислорода, % мас.	менее 0.01
Испытание на медной пластинке	1а
Температура помутнения, °С	ниже –60
Содержание воды, % мас.	отсутствие

Характеристика этанолсодержащих бензинов представлена в табл. 2.

Приготовленные образцы были разделены на три части, первая часть хранилась при температуре минус 25 °С, вторая – при минус 5 °С, третья – при 25 °С в течение 1 месяца, после чего для них определялись показатели качества.

**Результаты и их обсуждение**

Значительных изменений во фракционном составе этанолсодержащих бензинов, хранившихся при различных температурах, не зафиксировано, однако у образцов, содержащих 3.0 и 5.0 % об. этанола, в среднем на 5 °С увеличивается температура выкипания 90, 95 % и КК по сравнению с образцом, содержащим 0.5% об. этанола.

Необходимо отметить, что во время приготовления этанолсодержащих образцов при добавлении в базовый бензин 5.0% об. этанола образец помутнел и оставался стабильно мутным при всех температурах хранения.

При определении температуры помутнения образца с 0.5% об. этанола, хранившегося

при 25 °С, отмечено, что при температуре минус 47 °С наблюдается выпадение хлопьеобразных частиц различного размера. Однако эта температура не может быть зафиксирована как «температура помутнения», поскольку за последнюю принимают температуру, при которой наблюдается появление мути (не осадка) во всем объеме образца.

Установлено, что образцы бензинов с 5.0% этанола, хранившиеся при минус 25, минус 5 и 25 °С, не выдерживают испытания по показателю «содержание воды», что, вероятнее всего, связано с высокой гигроскопичностью этанола.

При проведении сравнительного анализа показателей качества этанолсодержащих бензинов с требованиями ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный» не выявлено снижение их качества, за исключением образца с 5.0% об. этанола. По результатам дополнительных исследований (содержание воды, температура помутнения) установлены факты, требующие особого внимания, поскольку это может являться причинами возникновения инцидентов по качеству автомобильных топлив как при их совместном хранении, так и при постановке на производство новой продукции.

Нарушение норм хранения или транспортировки может привести к попаданию в топлива влаги. Например, при несвоевременной зачистке емкостей в них скапливается вода, которая при наливке и перемешивании попадает в топливо.

Таким образом, при использовании добавок и присадок к топливам на НПЗ необходимо проводить их квалификационные испытания, включая определение коллоидной и физико-химической стабильности и оценку совместимости с используемыми добавками и присадками при совместном хранении/транспортировании, что позволит минимизировать причины и риски возникновения антагонистических эффектов и, как следствие, предупредить инциденты по качеству. Желательным является составление «Карт совместимости добавок и присадок». Также для снижения рисков по ухудшению качества топлив необходимо предусмотреть мероприятия по своевременной зачистке емкостей и резервуаров на нефтебазах и предприятиях нефтепродуктообеспечения. Резервуары должны стоять заполненными, чтобы уменьшить воздушное пространство, из которого может происходить конденсация воды. Желательно установить автомати-

Физико-химические свойства этанолсодержащих бензинов, хранившихся при различных температурах

Наименование показателя	Содержание этанола, % об.									
	-25°C		-5°C		25°C		50°C		75°C	
Температура хранения	0.5	3.0	5.0	0.5	3.0	5.0	0.5	3.0	5.0	5.0
Фракционный состав, °С										
НК	29.0	29.5	28.5	28.5	29.0	29.5	28.0	29.0	29.0	30.0
10%	47.5	45.5	46.0	47.0	45.0	45.5	47.0	44.0	44.0	44.0
20%	56.5	52.5	52.0	57.0	52.0	51.5	56.0	50.0	50.0	52.0
30%	66.5	62.0	56.5	67.0	61.5	56.0	67.0	60.0	57.0	57.0
40%	83.0	76.5	72.5	82.5	76.0	72.0	82.0	75.0	72.0	72.0
50%	105.5	101.0	99.0	105.0	100.0	99.5	105.0	100.0	100.0	100.0
60%	125.5	122.0	121.0	125.0	121.5	120.0	124.0	120.0	122.0	122.0
70%	137.5	136.0	135.0	137.0	135.0	135.5	137.0	135.0	135.0	136.0
80%	148.5	145.0	147.5	149.0	146.0	148.0	148.0	147.0	148.0	148.0
90%	162.5	161.5	167.0	163.0	162.5	166.0	163.0	162.0	165.0	165.0
95%	178.5	177.5	187.0	178.0	178.0	186.5	178.0	178.0	186.0	186.0
КК	191.0	195.5	195.0	190.5	195.5	194.5	190.0	195.0	193.0	193.0
общий объем остаток	97.1	96.5	97.0	96.7	96.8	96.5	96.9	96.9	96.5	96.5
потери	1.3	1.7	1.6	1.4	1.3	1.6	1.1	1.0	1.0	1.0
	1.6	1.8	1.4	1.9	1.9	2.0	2.0	2.1	2.1	2.5
Содержание оксигенатов, % об.:										
- метанол	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
- этанол	0.43	2.40	3.90	0.41	2.31	3.82	0.40	2.30	2.30	3.80
- изопропиловый спирт	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17
- 2-бутанол	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17
- н-бутанол	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17
- МТБЭ	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17
- МТАЭ	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17
Испытание на медной пластинке	1а	1а	1а	1а	1а	1а	1а	1а	1а	1а
Температура помутнения, °С	ниже -60	-57	-59	ниже -60	ниже -60	-60	ниже -60	ниже -60	ниже -60	ниже -60
Содержание воды, % мас.	проходит	проходит	не проходит	проходит	проходит	не проходит	проходит	проходит	проходит	не проходит
Внешний вид	чистый, прозрачный	чистый, прозрачный	мутный	чистый, прозрачный	чистый, прозрачный	мутный	чистый, прозрачный	чистый, прозрачный	чистый, прозрачный	мутный

ческие системы фильтрации содержимого резервуаров через циркуляционные фильтры, которые должны проходить проверку и регулярно заменяться, а резервуары опустошаться и чиститься.

С целью снижения рисков, связанных с возникновением инцидентов по качеству автомобильных бензинов и дизельных топлив, рекомендуется:

1. При постановке на производство топлив на НПЗ проводить испытания в не только в объеме требований ТР ТС 013/2011, норма-

тивного документа на топливо (ГОСТ, СТО), а также дополнительными квалификационными методами, предназначенными для оценки эксплуатационных свойств топлива с учетом его состава;

2. Провести дополнительный анализ информативности существующих методов квалификационной оценки;

3. Разработать эффективную систему мониторинга и реагирования на обращения клиентов по качеству топлива.

## Литература

1. Технический регламент Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту». Утв. решением комиссии Таможенного союза №826 от 18.10.2011, 22 с.
2. Worldwide Fuel Charter. 5th edition.— 2013.— 78 p.
3. Сидрачева И.И., Ситдикова А.В., Алибьев А.С., Рогожа И.В. Исследование возможности вовлечения бутиловых спиртов в бензины производства ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» // Нефтепереработка и нефтехимия.— 2009.— №6.— С.24-28.
4. Оноиченко С.Н., Емельянов В.Е., Антипов И.А. Пути стабилизации бензино-этанольных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия.— 2004.— №2.— С.13-15.
5. Наумкин П.В., Тимофеева Г.В., Котов С.В., Рудяк К.Б., Родина М.А. Оценка совместимости функциональных присадок для дизельных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия.— 2013.— № 8.— С. 37-40.
6. Митусова Т.Н., Лобашова М.М., Недайборщ А.С. Влияние воды на качество дизельного топлива при холодном хранении // Нефтепереработка и нефтехимия.— 2014.— №2.— С.10-14.

## References

1. *Tekhnicheskiy reglament Tamozhennogo soyuza «O trebovaniyakh k avtomobil'nomu i aviatsionnomu benzinu, dizel'nomu i sudovomu toplivu, toplivu dlya reaktivnykh dvigateley i mazutu». Utv. resheniyem komissii Tamozhennogo soyuza №826 ot 18.10.2011* [Technical Regulations of the Customs Union «On the requirements for motor and aviation gasoline, diesel and marine fuel, jet fuel and fuel oil». Approved by the decision of the Commission of the Customs Union No. 826 of October 18, 2011], 22 p.
2. [Worldwide Fuel Charter], 2013, 78 p.
3. Sidracheva I.I., Sitdikova A.V., Alyab'ev A.S., Rogozha I.V. *Issledovanie vozmozhnosti voevlecheniya butilovykh spirtov v benziny proizvodstva OAO «Salavatnefteorgsintez»* [Study of the possibility of the involvement of butyl alcohols to the gasoline of JSC «Salavatnefteorgsintez» production]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2009, no.6, pp.24-28.
4. Onoichenko S.N., Emel'yanov V.E., Antipov I.A. *Puti stabilizatsii benzino-etanol'nykh topliv* [Ways to stabilize petrol-ethanol fuels]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2004, no.2, pp.13-15.
5. Rudyak K.B., Rodina M.A. *Otsenka sovmestimosti funktsional'nykh prisadok dlia dizel'nykh topliv* [Estimation of the compatibility of functional additives for diesel fuel]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2013, no.8, pp.37-40.
6. Mitusova T.N., Lobashova M.M., Nedayborshch A.S. *Vliyanie vody na kachestvo dizel'nogo topliva pri kholodnom khranении* [Influence of water on the quality of diesel fuel during the cold storage.]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2014, no.2, pp.10-14.