

МИНИСТЕРСТВО НА ОБРАЗОВАНИЕТО И НАУКАТА
УНИВЕРСИТЕТ „ПРОФ. Д-Р АСЕН ЗЛАТАРОВ” - БУРГАС

АНТОН ТОДОРОВ ПАЛИЧЕВ

**СЪВРЕМЕННИ ТЕНДЕНЦИИ В
ПРОИЗВОДСТВОТО НА АВТОМОБИЛНИ
БЕНЗИНИ**

АВТОРЕФЕРАТ

На дисертационен труд, представен за присъждане на
образователна и научна степен „Доктор”

Научна специалност: 02.10.23 Технология на природните и
синтетични горива

БУРГАС, 2015 година

инж. Антон Годоров Паличев

**СЪВРЕМЕННИ ТЕНДЕНЦИИ В
ПРОИЗВОДСТВОТО НА АВТОМОБИЛНИ
БЕНЗИНИ**

АВТОРЕФЕРАТ

На дисертационен труд, представен за присъждане на
образователна и научна степен „Доктор”

Научна специалност: 02.10.23 Технология на природните и
синтетични горива

Научни ръководители:

Проф. д-тн. Петко Петков

Доц. д-р Йорданка Ташева

Дисертацията е обсъдена и насочена за защита от разширения катедрен съвет на катедра „Индустириални технологии и мениджмънт“ при Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас.

Изследванията отразени в дисертацията са проведени в Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас.

Дисертационният труд се състои от увод, литературен обзор, експериментална част, изводи и литература.

Дисертацията е в обем от 123 страници и съдържа 13 фигури и 39 таблици. Използваната литература включва 233 източника.

СПИСЪК НА ИЗПОЛЗВАНИТЕ СЪКРАЩЕНИЯ

ЕС	Европейски съюз
ЛНХБ	«Лукойл Нефтохим Бургас АД»
БПР	«Българска петролна рафинерия-ЕООД» София
НМЛОС	Несъдържащи метан летливи органични съединения
ДИ	Детонационен индекс
ИДУ	Индекс на използваното в двигателя детонационно устойчиво гориво
ККР	Каталитичен крекинг
ТКК	Термоконтактен крекинг
ККФ	Каталитичен крекинг тип „флуид“
Е_{акт}	Активираща енергия, kJmol
НМЛС	Несъдържащи метан летливи органични съединения
МТБЕ	Метил третичен бутилов етер
ТАЕЕ	Третичен амил етилов етер
ЕТБЕ	Етил третичен бутилов етер
ТАМЕ	Третичен амил метилов етер
RVP	Парен натиск по Рейд
ОЧ	Октаново число
МОЧ	Моторно октаново число
(MON)	
ИОЧ	Изследователско октаново число
(RON)	
АКІ	Антидетонационен индекс
ШБФКК	Широка бензинова фракция от Каталитичен крекинг
ЛБФКК	Лека бензинова фракция от Каталитичен крекинг
ТБФКК	Тежка бензинова фракция от Каталитичен крекинг
БКР	Бензинова фракция от Каталитичен реформинг
БА	Бензин алкилат
БАС	Нискооктанова бензинова фракция производство на Българска петролна рафинерия
FlA	Флуорисцентна индикаторна абсорбция
GC-MS	Газова хроматография и мас спектроскопия
ТХЛ	Технически хидролизиран лигнин
НМФС	Нискомолекулни фенолни съединения

I. ВЪВЕДЕНИЕ

Икономическият растеж и нарастването на нивото на жизнения стандарт за съжаление оказват негативно влияние върху околната среда. В страните от Европейския съюз през периода 2010-2020г. се очаква средногодишен икономически растеж от порядъка на 2–3 %, което е свързано с около 30 % увеличаване на пътния транспорт. Пътният транспорт представлява основен източник на въглероден монооксид (CO), азотни оксиди (NOx), твърди частици (сажди) и НМЛОС.

През 2003 г. Европейският парламент прие Директива 2003/17/ЕС, която регламентира изискванията за качествата на течните горива, търгувани на територията на ЕС. В спецификациите на бензините сярата трябваше да е под 50 ppm, а от 01.01.2009 г. тази граница беше намалена до под 10 ppm. В Р България съгласно ПМС № 114 от 28 Април 2011 г. за изменение и допълнение на Наредбата за изискванията за качеството на течните горива, условията, реда и начина за техния контрол, приета с ПМС № 156 от 2003г., се регламентират следните по-важни показатели за автомобилни бензини: бензен – под 1% v/v; арени – под 35 %v/v.; алкени – под 18 % v/v; кислород – под 3,7 %; индекс на летливост - под 1050 (10VP+7E70). Тези нови изисквания към качествените характеристики на бензините значително ограничават възможностите на съвременните рафинерии. Новите норми съществено влияят, също така и на процесите алкилиране, изомеризация и полимеризация.

Изискванията за все по-ниско съдържание на арени в бензините налага ограничаване на съдържанието на високооктановия реформат в крайния бензин и насочва производството на бензини към повече алифатни въглеводороди, основно от процесите каталитичен крекинг, алкилиране и изомеризация. Бензинът от каталитичен крекинг, обаче носи около 90 % от алкените и сярата в стоковия продукт.

Облагородяването на бензиновия компонент от каталитичен крекинг е предизвикателство за съвременното нефтопреработване, поради високото съдържание на алкени и сярата в него.

От друга страна използването на минерални горива със съдържание на биокомпонент за целите на транспорта в България е задължително. Процентното съдържание на биокомпонент се увеличава периодично в съответствие с Европейската директива за възобновяемата енергия и

Закона за енергията от възобновяеми източници, в сила на територията на Република България.

Целта на настоящия дисертационен труд е свързана с въведените от Европейския съюз (ЕС) изисквания спрямо автомобилните горива и в частност автомобилните бензини. Като част от това непрекъснато развиващо се усилие, ЕС ясно дефинира задачите за употреба на възобновяеми материали като част от пазара на транспортните горива. Целите, които си поставя ЕС в тази област, са постигане на относителен дял на биогоривата спрямо нефтените горива – 10% до 2015 г. и 20% до 2020 г. Република България е член на ЕС от 01.01.2007 г. и като такъв тя е длъжна да изпълнява Европейските директиви.

Рафинериите в РБългария, включително и “Лукойл Нефтохим Бургас” АД не разполагат с опит в производството на автомобилни горива с почти нулево съдържание на сяр, които да съдържат биокомпоненти. Освен това няма достатъчно опит в експлоатацията на горива съдържащи различно количество биокомпоненти.

В тази връзка целта на настоящата работа е да се проведе обширно изследване на съвременните тенденции в производството на автомобилни бензини, съдържащи биокомпоненти, от суровини произвеждани в РБългария, отчитайки химичния състав на петролните компоненти и разработване на нови кислородсъдържащи високооктанови композиции. За изпълнение на поставената цел са проведени изследвания в следните направления:

- 1. Изследване на възможностите за производство на автомобилни бензини от компоненти произвеждани на територията на Р България, които да съответстват на изискванията на Евро V.*
- 2. Изследване на възможността за обезсерване на бензинови фракции с алтернативен на каталитичното хидрочистване метод.*
- 3. Изследвания в лабораторни условия на физикохимичните и експлоатационни свойства на бензин-алкохолни смеси (газоколи), съдържащи както различно количество от петролните компоненти, така и различно количество биоетанол.*
- 4. Изследване на възможността за подобряване на качеството на бензин-алкохолните смеси с цел използването им, като стокови бензини*

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

II. 1. Методи на изследване

В настоящата работа са използвани и охарактеризирани бензинови фракции от различен произход произведени в Р България. Едната фракция (БАС) се произвежда в БПР, а другите в ЛНХБ от нефт тип REBCO.

Пробите са анализирани по показатели съгласно изискванията на БДС EN 228-2013 и методи посочени в този стандарт.

Въглеродният състав беше определен по FIA с използване на стандартен метод ASTM D 1319. При охарактеризирането на другите суровини и продукти използваните методи са показани в съответните таблици, където са отразени получените резултати.

II.1.1. Кратка анотация на някои от използваните съвременни методи на изследване

Газова хроматография

Хроматографската система се състои от газов хроматограф на фирма Agilent Technologies модел 7890 A, снабден с капиларен сплит/сплитлес инжектор, капиларен “cool on-column” инжектор, пламъчно-йонизационен детектор с динамичен обхват 1×10^7 , чувствителност 10 до 100 pg органично съединение и селективност към органични съединения, йонизиращи се в пламък водород-въздух. Газхроматографската система притежава също многофункционален Agilent GC ChemStation, автоматичен инжектор Agilent 7693 A и кварцова капиларна колона 19091 N-216 HP-INNOWax 60 m, 0,32 mm, 0,5 μm или друга съобразно използвания метод за анализ и изследваните вещества – бензен, кислород или кислородсъдържащи съединения. Условиата, при които се извършват анализите са следните: - температура: стайна, налягането и влажността на въздуха не оказват влияние.

Инфрачервена спектроскопия

С цел доказване на етерни връзки, както и качествен анализ на някои използвани от нас етери беше използван инфрачервен спектрофотометър, работещ в обхват на вълната от 400 cm^{-1} до 4000 cm^{-1} , с линейна абсорбция в абсорбиционен диапазон от 0,1 до 1,6

абсорбционни единици и притежаващи разделителна способност от минимум 4 cm^{-1} . Условието, при които се извършваха определенията са следните: - температура: стайна, трябва да се отбележи, че атмосферното налягането и влажността на въздуха не оказват влияние.

Определяне съдържанието на сяра в бензинови фракции и смеси

Основно оборудване – апарат за сяра ANTEK 9000S, осигуряващ висока точност на определяне на концентрация на сяра.

Използваният апарат и метод е приложим за определяне на общата сяра в течни въглеродороди кипящи в интервала от 25 до 400°C с обхват на вискозитет от 0.2 до $20 \text{ mm}^2/\text{s}$ при стайна температура. По този метод се анализира съдържанието на сяра в бензини от атмосферна дестилация, дестилати, масла, етанол, FAME, и моторни горива: бензин със съдържание на кислород над 2,7%, дизелово гориво, биодизел и JET fuel. Тук се изследват проби със съдържание на сяра съгласно **БДС EN ISO 20846** (от 3 до 500 mg/kg) и **ASTM D 5453** (от 1 до 8000 mg/kg).

II.1.2. Други физикохимични методи

Методика за определяне на температура на разслояване

За охарактеризирането на фазовата стабилност на бензин-алкохолните смеси бе изследвано тяхното поведение при ниски температури – до минус 40°C . За количествена характеристика бе избрана температурата на помътняване ($T_{\text{пом}}$) и $T_{\text{разсл}}$ на първоначално хомогенната система. $T_{\text{пом}}$ характеризира началото на образуване на нова фаза. При температури няколко градуса по-ниски от $T_{\text{пом}}$ системата се разслюва на две фази – прозрачен етанол и светло-жълт бензинова фаза. Това е температурата на разлюване $T_{\text{разсл}}$.

Трябва да се отбележи, че всички използвани от нас физикохимични методи, охарактеризиращи бензиновите фракции: плътност, дестилационни характеристики, налягане на наситени пари и др. бяха провеждани в съответствие със стандартните методи на отделните показатели.

II.1.3. Методика за изчисляване на кинетични и термодинамични параметри при селективна екстракция

Методиката на изчисляване на коефициента на избирателност и коефициента на групова избирателност, които представляват

кинетични параметри на екстракционните процеси на бензиновите фракции с отделните селективни разтворители е следната: За да бъдат изчислени точно коефициентите на избирателност и групова избирателност, предварително бяха изчислени молните концентрации на серните съединения в рафината и в екстракта съответно. За целта с помощта на методите на газовата хроматография бяха определени молекулните маси на бензиновите фракции, като цяло и на сумата от серните съединения, които се съдържат в тях. Приемаме, че получената молекулна маса на серните съединения за нас е работна и понеже ни е известно, че $MM_{\text{бф}} = 94,24 < MM_{\text{СС}} = 112,30$, следователно като знаем, че серните съединения не се различават много по плътност и молекулна маса от въглеродородния състав на горивото следователно грешката ни ще бъде от порядъка на 2-3%.

На база на данните за молекулните маси сме калкулирали молните концентрации на получените при експериментите екстрактна и рафинатна фази по известни стехиометрични изчисления.

Коефициента на избирателност бе изчислен по формулата:

$$\beta = y \cdot (1 - x) / x \cdot (1 - y) \quad (1)$$

където: x - съдържание на серни съединения в екстракта, % мол.;

y - съдържание на серни съединения в рафината, % мол.

Въз основа на литературни данни и предишни изследвания беше изчислен коефициента на разпределение. Коефициента на разпределение представлява отношение на концентрацията на екстракта към концентрацията на рафината.

Друг параметър, характеризиращ процеса на екстракция на бензиновите фракции със селективни разтворители, това е активиращата енергия на процеса на отделните системи.

На основа на получените резултати за коефициентите на разпределение, беше извършено експериментално определяне на активиращата енергия. Зависимостите представляват права линия, което означава, че се удовлетворява уравнението на Арениус, откъдето:

$$\text{tg } \alpha = E_{\text{акт}} / 2,3 \cdot R \cdot T \text{ или } E_{\text{акт}} = 2,3 \cdot R \cdot \text{tg } \alpha, \text{ KJ/mol} \quad (2)$$

Свободната енергия беше изчислена по известната корелационна зависимост:

$$\Delta G = - R \cdot T \cdot \ln K, \text{ KJ/mol} \quad (3)$$

При смесване на селективния разтворител с изследваните от нас суровини няма промяна на температурата, което говори за много

малак изотермичен ефект и в първо приближение ΔH - енталпията на процеса, може да се пренебрегне.

Известно е, че активиращата енергия е приблизително равна на енталпията, откъдето можем да приемем, че ентропията на процеса на екстракция е равна на:

$$\Delta S = (E_{\text{акт}} + \Delta G) / T, \quad (4)$$

където: T - абсолютна температура, K; R - универсална газова константа, равна на $8,314 \text{ J} / ^\circ \text{ mol}$, $E_{\text{акт}}$ - активираща енергия на процеса, KJ / mol .

II.1.4. Методика за приготвяне на катализатор за етерификация на олефини

Необходимия за настоящото изследване зеолитен катализатор беше приготвен чрез използване на следната технология:

1. Отстраняване на натриевите йони от Na β зеолит.

За получаването на H β зеолит, използвахме Na β зеолит. 10 g от Na β зеолит беше пропит с 150 ml 1M воден разтвор на амониев хлорид при 80°C, в продължение на 5 часа. Процесът беше проведен последователно три пъти, за да се постигне максималното ниво на ионен обмен. След това амониевата форма беше промита с дейонизирана вода. По нататък катализаторът беше отделен от течната фаза чрез центрофугиране и изсушен при 110°C в продължение на 3 часа. Получените кристали са в амониева форма. След това образецът беше накален при 550°C в продължение на 6 часа при продухване с въздух, за да се превърне амониевата форма във водородна.

2. Деалуминиране.

10 g от получената водородна форма бяха смесени с 200ml 0,5M азотна киселина и получената смес при енергично разбъркване бе загрята до 80°C. След това катализаторът бе промит няколкократно с дейонизирана вода. Следва изсушаване и при 110°C в продължение на 3 часа.

3. Модификация на H β зеолита с метални катиони.

Полученият H β зеолит беше модифициран чрез замяна на водородните йони с медни. 10g H β зеолит бяха смесени с 150ml 0,1M воден разтвор на CuNO₃ при 80°C. Получената медна форма беше промита с дейонизирана вода, изсушена при 110°C в продължение на 12 часа и накалена в поток от въздух при 500°C (3 часа).

Физикохимичните свойства на получения катализатор бяха определени в Института по минералогия и кристалография на БАН.

II.2. Очистване на бензинова фракция БАС от серни и други нежелани компоненти чрез екстракция

С цел получаване на стоков бензинов компонент, отговарящ на съвременните екологични изисквания беше използвана бензинова фракция, производство на БПР. Физикохимичните показатели на използваната от нас суровина е показана в табл. 1.

За намаляване съдържанието на сяра в нефтените горива широко се използва методът на хидроочистване. Процесът се провежда в присъствие на специални катализатори и водород под високо налягане. Този метод изисква скъпоструваща специална инсталация и използване на дефицитни продукти, като високо пречистен водород, химикали за отстраняване на получаващия се сяроводород, антикорозионни добавки и др., което силно влошава икономическите показатели на процеса.

Таблица 1. Физикохимични свойства на нискооктанова бензинова фракция /БАС/, производство на Българска петролна рафинерия

Показатели	Методи на изпитване	Резултати
Дестилационни характеристики н.к., °C	БДС EN ISO3405:2011	50
10 %, (v/v), °C		70
50 %, (v/v), °C		92
90 %, (v/v), °C		117
к.к., °C		129
Съдържание на бензен, % (v/v)	БДС EN12177+ AC : 2003	0,9
Съдържание на сяра, mg/kg	БДС EN ISO20846:2012	210,0
Въглеродороден състав, % (v/v)	ASTM D 1319:2012	
-олефини		1,1
-арени		22,0
Плътност при 15 °C, g/cm ³	БДС EN ISO3675:2004	0,745
Налягане на наситени пари, kPa	ASTM D 323: 2010	51,6
Йодно число, gJ ₂ /100g	Ст на СИВ 2380: 1984	3,2
Октаново число, /RON/	БДС EN ISO5163:2006	71,4

Друг недостатък на процеса на дълбокото хидроочистване се състои в това, че от горивото, се отделят повърхностно-активните серни съединения, което намалява смазочните способности на

хидроочистените бензинови горива и се явява основна причина за повреждане на роторното разпределение на помпите и горивните инжектори.

Посочените съображения са заставили редица изследователи да търсят, експериментират и предложат нови методи за отстраняване на сярсодържащите органични съединения в бензиновите нефтени фракции. Едно от плодотворните направления в тази посока представлява нова екстракционна технология за отстраняване на органичните серни съединения.

Процесът на десулфуризация чрез екстракция не изисква използването на завод за водород, работи се при атмосферно налягане и сравнително ниска температура и за неговото внедряване не са необходими допълнителни съоръжения. Тъй като се използва много малко енергия, това драстично намалява и емисиите на въглероден диоксид в атмосферата, които се отделят при подържане на термичния режим при традиционното хидроочистване. Количеството топлина за регенерация на използваните разтворители е минимална, поради ниските им температури на кипене.

Въз основа на направени предварителни изследвания и експерименти ние подбрахме за условия на процеса екстракция на бензиновата фракция: *температура 18-20°C, масово съотношение суровина: разтворител = 1:1, 1:2, при различна продължителност на процеса от 15 min 120 min.*

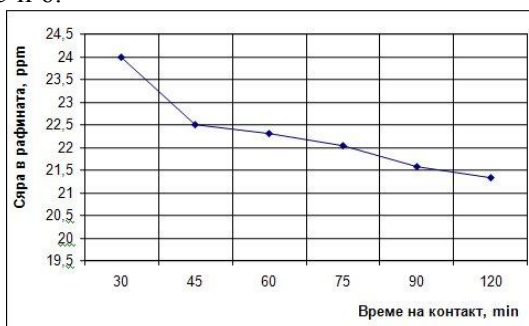
Процесът на екстракция се осъществи по следната методика: Изследваната бензинова система в количество от 50-70 ml се зарежда в специално изработен стъклен екстрактор, който е свързан с термостат и се темперира до температурата, при която ще се провежда процеса в продължение на 15 минути.

В делителна фуния свързана с екстрактора се зарежда разтворителя, в количество от 50 – 140 ml, които се прибавя на капки, при непрекъснато разбъркване. Продължителността на екстракцията е постоянна величина, при температура, различна за всеки един селективен разтворител, определена експериментално. Температурата се поддържа постоянна през цялото време, посредством термостат. Към инсталацията е добавен обратен хладник за връщане на евентуални пари от разтворителя в екстракционната зона. След приключване на екстракционния процес, внимателно двата слоя се отделят в делителни фунии, като за по-точно разделяне, отново се отдекантират.

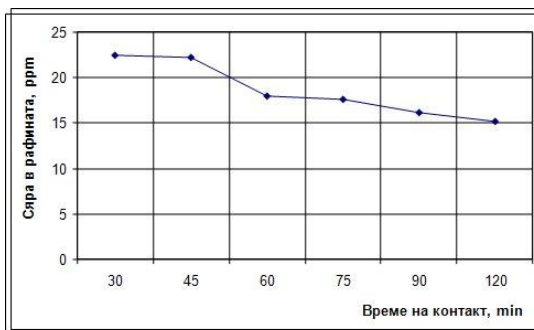
Към екстракта и рафината се прибавя CaCl_2 за изсушаване. Разтворителите се регенерират чрез атмосферна дестилация от екстракционните продукти.

Като полярни селективни разтворители бяха използвани химически чисти вещества, закупени от фирмата „Sharlau” – Испания.

След обработването на суровината беше определено съдържанието на сяра в рафинатите /целевия продукт/ съгласно БДС EN ISO 20846:2012. Определено беше също така и изменението на съдържанието на бензен в получените рафинатите, съгласно съгласно БДС EN 12177 + AC:2003. Резултатите от полученото изменение за съдържание на сяра са представени на фигури от 1 до 4, съдържанието на бензен на фиг. 5 и 6.



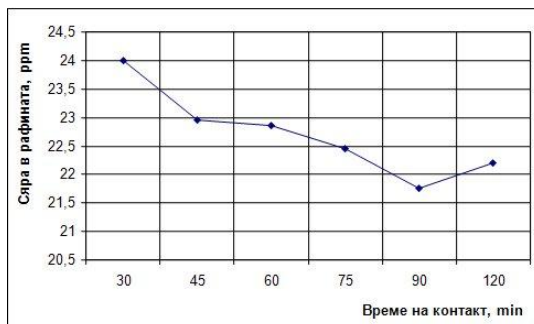
Фиг. 1. Влияние на времето на контакт върху съдържанието на сяра в рафината при масово съотношение суровина: фурфурал = 1:1



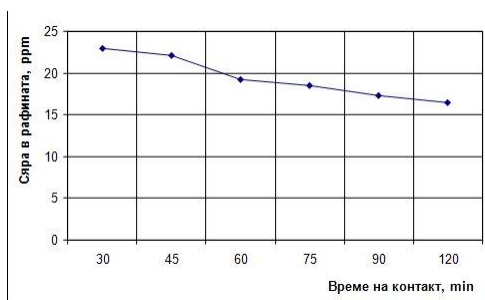
Фиг. 2. Влияние на времето на контакт върху съдържанието на сяра в рафината при масово съотношение суровина: фурфурал = 1:2

*Съдържанието на сяра в изходната бензинова фракция БАС е 210ppm.

Графиките на фиг. 1 до 4 показват зависимостта на съдържанието на сяра в рафината от времето на контакт и вида на разтворителя. Установи се, че независимо от вида на разтворителя, основната част от серните съединения се екстрахират от селективния разтворител до 30 min време на контакт.



Фиг. 3. Влияние на времето на контакт върху съдържанието на сяра в рафината при масово съотношение суровина:ДМФА = 1:1

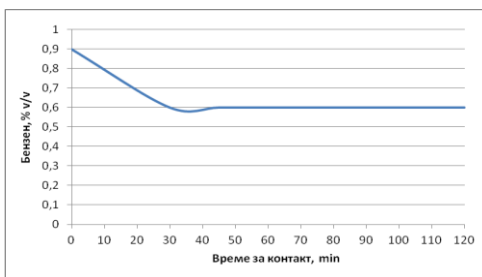


Фиг. 4. Влияние на времето на контакт върху съдържанието на сяра в рафината при масово съотношение суровина:ДМФА = 1:2

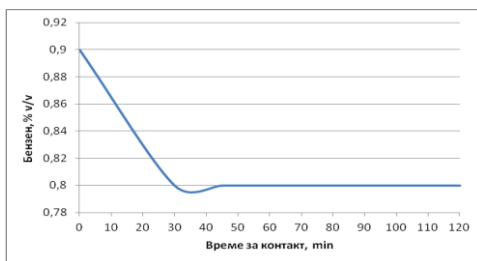
От 30 до 120 минута време на контакт, съдържанието на сяра се намалва в много по-малка степен. Очевидно, процесът на екстракция зависи и от вида на серните съединения. След 30 минута се екстрахират тези серни съединения, които по-трудно се разтварят в селективния разтворител. Проведените изследвания показаха, че с

увеличаването на количеството на разтворителя се постига по-висока степен на обезсерване.

На фиг. 1-4 са отразени резултатите от селективната екстракция, при условия установени от нас. Графиките показват влиянието на времето на контакт и вида на разтворителя върху ефективността на процеса. Вижда се, че с увеличаването на времето на контакт и при двата разтворителя се намаля съдържанието на сяра, като кривата е по стръмна до 60 min и след това влиянието на времето на контакт не е така съществено. Изключение прави разтворителя ДМФА, при масово съотношение суровина:разтворител = 1:1. В този случай до 90 мин време на контакт се понижава съдържанието на сяра в рафината, а след това започва да се повишава. Вижда се, че по висока степен на очистиране се постига при масово съотношение суровина:разтворител = 1:2.



Фиг. 5. Влияние на времето на контакт върху количеството на бензен при масово съотношение суровина:фурфурол = 1:1



Фиг. 6. Влияние на времето на контакт върху количеството на бензен при масово съотношение суровина:фурфурол = 1:2

При анализа на резултатите показващи влиянието на вида на разтворителя се установи, че при едно и също количество разтворител чрез фурфурала се отстранява повече серни съединения. Доказа се, че чрез селективна екстракция с фурфурал може да се понижи съдържанието на сяра в бензиновата фракция от 210 ppm до 15 ppm, което за нашия случай е около 14 пъти, или 93% снижение на съдържанието на серни съединения.

От фиг. 5 и 6 се вижда, че времето на контакт след 30 минута не оказва съществено влияние и върху степента на почистване от бензен. Очевидно още в първите минути на смесване се извършва екстрахиране на определено количество бензен от разтворителя и след това се запазва равновесието на системата. Данните отразени на фиг. 5 показват, че при екстракция с фурфурал съдържанието на бензен се понижава с 0,3%v/v, което е 33,3% по-ниско съдържание на бензен.

С цел потвърждаване на получените резултати за ефективността на използвания разтворител, количествена оценка на степента на почистване на суровината и изясняване на влиянието на различните фактори като концентрацията на серните съединения, температурата на провеждане на процеса, съотношението суровина: разтворител и времето на контакт бяха изчислени *коефициентите на избирателност β и групова избирателност $\log \beta$* . Резултатите от изчисленията са представени в следващите табл.2 до 5.

Таблица 2. Коефициенти на избирателност β и групова избирателност $\log \beta$ на системата бензинова фракция – фурфурал

Масово съотношение суровина:разтворител =1:1; температура = 18 °C

Време на контакт, m	x, % mol	y, % mol	β	$\log \beta$
30	0,0206	0,0024	0,11	-0,94
45	0,0208	0,0023	0,11	-0,98
60	0,0208	0,0022	0,10	-0,98
75	0,0207	0,0022	0,10	-0,99
90	0,0208	0,0021	0,10	-0,99
120	0,0209	0,0020	0,10	-1,00

Таблица 3 Коефициенти на избирателност и групова избирателност на системата бензинова фракция – фурфурал

Масово съотношение суровина:разтворител =1:2; температура = 18 °C

Време на контакт, min.	x, % mol	y, % mol	β	$\log \beta$
30	0,0207	0,0022	0,11	-0,98
45	0,0208	0,0021	0,11	-0,98
60	0,0211	0,0018	0,08	-1,08
75	0,0212	0,0017	0,08	-1,09
90	0,0214	0,0016	0,07	-1,13
120	0,0215	0,0015	0,07	-1,16

Таблица 4. Коефициенти на избирателност и групова избирателност на системата бензинова фракция – ДМФА

Масово съотношение суровина:разтворител =1:1; температура = 18 °C

Време на контакт, min.	x, % mol	y, % mol	β	$\log \beta$
30	0,0206	0,0024	0,11	-0,94
45	0,0207	0,0023	0,11	-0,97
60	0,0207	0,0022	0,11	-0,97
75	0,0208	0,0022	0,11	-0,98
90	0,0208	0,0022	0,10	-0,99
120	0,0208	0,0022	0,10	-0,98

От така получените резултати може да се направи заключението, че химичната природа на разтворителя е основният фактор, който оказва влияние върху коефициентите на избирателност и групова избирателност.

Таблица 5. Коефициенти на избирателност и групова избирателност на системата бензинова фракция – ДМФА

Масово съотношение суровина:разтворител =1:2; температура = 18 °C

Време на контакт, min.	x, % mol	y, % mol	β	$\log \beta$
30	0,021	0,0023	0,11	-0,96
45	0,021	0,0022	0,10	-0,98
60	0,021	0,0019	0,09	-1,05
75	0,021	0,0018	0,09	-1,07
90	0,021	0,0017	0,08	-1,10
120	0,021	0,0016	0,08	-1,12

От представените резултати в таблиците се вижда, че коефициента на избирателност и съответно коефициента на групова избирателност, освен от концентрацията на серните съединения, се влияе и от съотношението суровина: разтворител и времето на контакт. Въз основа на получените стойности за коефициентите на избирателност и

групова избирателност може да се заключи, че при повишаване на количеството на разтворителя и времето на контакт, стойностите на коефициентите намаляват правопрпорционално, което говори за една по-добра селективност на процеса.

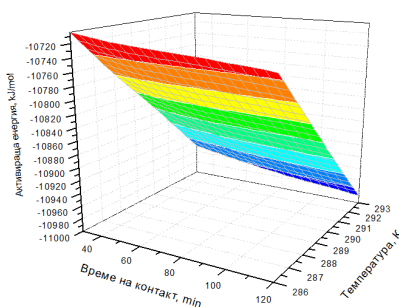
Разтворителите използвани за извличане на серни и аренови въглеводороди от различни нефтени фракции трябва да притежават висока селективност и разтваряща способност по отношение на целевите компоненти.

Известно е, че коефициентите на избирателност и групова избирателност дават информация за разтварящата способност на различните селективни разтворители. Чрез тях се потвърждава, че фурфурала има по-добра селективност от ДМФА.

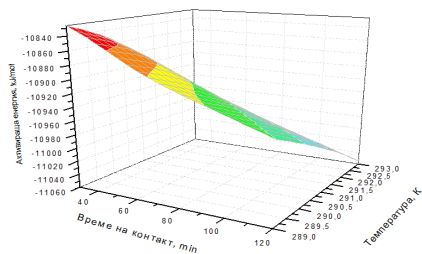
Въз основа на изчислените коефициенти на разпределение бяха определени термодинамичните характеристики - енергия на Гибс и активиращата енергия за всеки отделен екстракционен процес.

Както е известно, енергията на Гибс според втория закон на термодинамиката изразява работата, която дадена система извършва, а активиращата енергия определя минималното количество вътрешна енергия, която е необходима за започване на даден химичен процес.

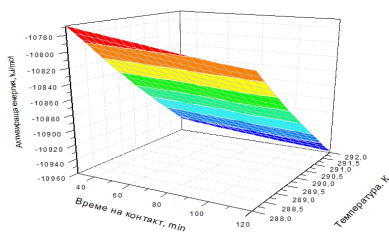
Зависимост на активиращата енергия от температурата и времето на контакт на екстракционните системи с избраните от нас полярни селективни разтворители са представени на следващите фиг. 7-10.



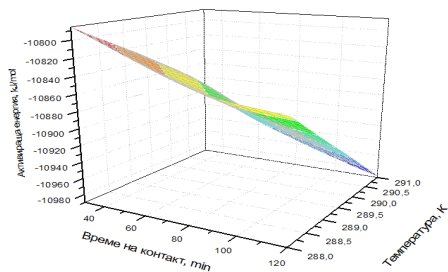
Фиг. 7. Зависимост на активиращата енергия от температурата и времето на контакт на екстракционна система бензин:фурфурал =1:1



Фиг. 8. Зависимост на активиращата енергия от температурата и времето на контакт на екстракционна система бензин:фурфурал =1:2



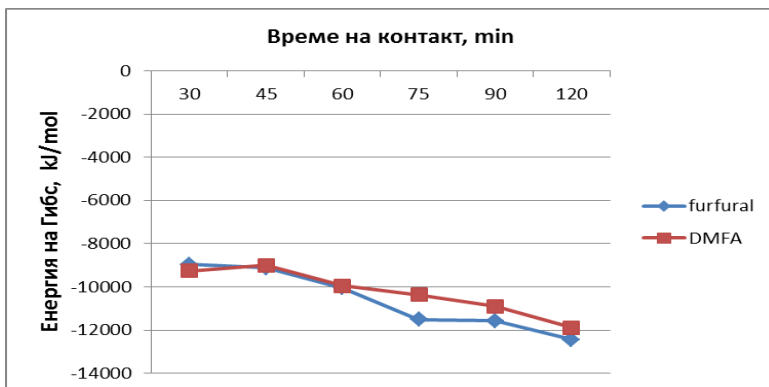
Фиг. 9. Зависимост на активиращата енергия от температурата и времето на контакт на екстракционна система бензин:ДМФА =1:1



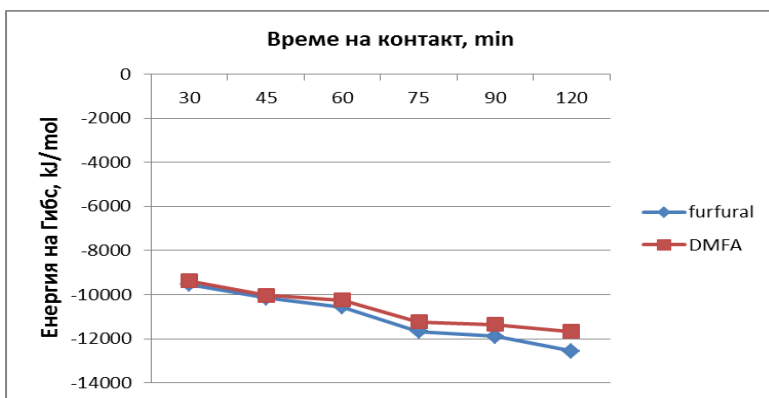
Фиг. 10. Зависимост на активиращата енергия от температурата и времето на контакт на екстракционна система бензин:ДМФА =1:2

Получените експериментални и изчислителни данни дават възможност в зависимост от вида на суровината да се подбират условията на процеса – температура, продължителност и съотношение суровина:селективен разтворител, от една страна, а от друга вида на използвания селективен разтворител (полярен, неполярен) и не на

последно неговата ефективност по отношение на екстрахирането на серните съединения.



Фиг. 11. Зависимост на енергията на Гибс от времето на контакт, суровина:разтворител=1:1



Фиг. 12. Зависимост на енергията на Гибс от времето на контакт, суровина:разтворител=1:2

На фиг. 11 и 12 е показана зависимостта между стойностите за енергията на Гибс и времето на контакт. Вижда се, че с увеличаването на времето на контакт енергията на Гибс намалява. Най-ниски стойности за енергията на Гибс се получават при използването на разтворител фурфурал, при време на контакт 120 min и съотношение суровина:селективен разтворител = 1:2. Това означава, че при тези

условия на провеждане на обезсерването, екстракцията на бензина е най-ефективна и съответно в системата бензин:разтворител се извършва максимална работа.

II. 3. Изследване на съвременните тенденции в производството на стокови бензин-алкохолни горива (газоходи), отговарящи на изискванията на Евро 5

II. 3.1 Изследване на влиянието на биоетанола върху физикохимичните и експлоатационни свойства на бензин-алкохолните смеси

Качеството на разпространяваните в Р България автомобилни бензини, в това число и на влаганото количество биоетанол се регламентира от *Наредба за изискванията за качеството на течните горива, условията, реда и начина за техния контрол, БДС EN 228-2013 и Закона за енергията от възобновяеми източници*. В наредбата се посочва, че максималното количество на влагания биоетанол трябва да бъде 10%, v/v. Законът за енергията от възобновяеми източници регламентира минималното количество. Съгласно този закон минималното количество на биетанол трябва непрекъснато да нараства, като от 1.09 2014 г до 1.03. 2015г. трябва да бъде над 6% v/v, и след това да нараства през 6 месеца с 1 v/v, като през март 2016г. минималното количество на биоетанол или етери от биоетанол в бензините трябва да достигне 9 % v/v.

За провеждане на нашите изследвания, както вече отбелязахме използвахме бензинови компоненти произвеждани в Р България, съответно в ЛНХБ и БПР.

Характеристиката на бензиновата фракция произвеждан в БПР е показана в табл. 1. Съдържанието на сярата в нея бе намалено с около 40% чрез селективно екстракция по методика. При селективното очистване се понижи и съдържанието на бензен от 0,9 на 0,6%v/v.

За приготвянето на базовите петролни бензини използвахме още следните компоненти: ШБФКК, БФКР, БА и МТБЕ. С цел изясняване на влиянието им върху физикохимичните и експлоатационни свойства на стоковите бензини, съдържащи и биоетанол те бяха подробно охарактеризирани, по показатели, касаещи стоковите бензини. С оглед на по-пълното охарактеризиране на ШБФКК, тя беше разделена чрез дестилация на две фракции: ЛБФКК и ТБФКК. Получената ЛБФКК бе използвана и за изследвания свързани с модифицирането на

олефиновите въгледороди. Физико-химичните и експлоатационни свойства на тези фракции са показани в табл. 6-8.

В настоящото изследване, са използвани две проби от промишлен биоетанол (Проба БЕ-1и БЕ-2) с различно съдържание на етанол. Свойствата на използваните проби са представени в табл.9.

Таблица 6. Физико-химични свойства на бензиновите фракции от Каталитичен крекинг

Показатели	Методи на изпитване	Резултати		
		ШБФКК	ЛБФКК	ТБФКК
Дест.х-ки н.к., °С	БДС EN ISO 3405:2011	34	31	84
10 % (v/v), °С		53	40	100
20 % (v/v), °С		58	42	108
30 % (v/v), °С		69	44	114
40 % (v/v), °С		80	45	123
50 % (v/v), °С		94	46,5	131
60 % (v/v), °С		109	50	140
70 % (v/v), °С		129	54	150
80 % (v/v), °С		151	59	163
90 % (v/v), °С		173	68	180
к.к., °С		207	84	201
Съдържание на бензен, % (v/v)	БДС EN12177+ АС : 2003	0,8	0,9	0,6
Съдържание на сяра, mg/kg	БДС EN ISO20846:2012	9,6	9,4	10,1
Въгледороден състав, % (v/v)	ASTM D 1319:2012			
-олефини		29,7	45,1	9,1
-арени		25,4	6,4	46,2
Плътност при 15 °С, g/cm ³	БДС EN ISO3675:2004	7417	0,6594	0,7914
Налягане на наситени пари, кПа	ASTM D 323:2010	57,2	68,1	56,8
RON	БДС EN ISO5163:2006	94,1	94,6,3	93,5
Йодно число, gJ ₂ /100g	Ст на СИВ 2380: 1984	94,3	5,8	87,4

Таблица 7. Групов въглеродороден състав на ЛБФКК и ТБФКК

Въглеродороди	Процентно съдържание, % (v/v)	
	ЛБФКК	ТБФКК
Алкани	39,4	33,3
i-алкани	35,2	19,0
n-алкани	4,1	14,3
Олефини	45,1	9,1
Циклоалкани	8,2	10,2
Аренови въглеродороди	6,4	46,2
Неидентифицирани	0,9	1,2

Таблица 8. Физико-химични свойства на бензиновите фракции от Каталитичен реформинг и Сярно-кисело алкилиране, и на МТБЕ

Показатели	Методи на изпитване	Резултати		
		БКР	БА	МТБЕ
Дестилационни характеристики н.к., °C	БДС EN ISO3405:2011	40	45	55
50 %, (v/v), °C		134	92	-
90 %, (v/v), °C		171	165	-
к.к., °C		201	195	-
Съдържание на сяр, mg/kg	БДС EN ISO20846:2012	14	7	5
Въглеродороден състав, % (v/v)	ASTM D 1319:2012			
Алкано-циклоалканови		56,7	-	-
-олефини		-	-	-
-арени		43,2	-	-
Плътност при 15 °C, g/cm ³	БДС EN ISO3675:2004	0,7905	0,7451	0,746
Налягане на наситени пари, kPa	ASTM D 323: 2010	56,8	57,9	32,6
Йодно число, gJ ₂ /100g	Ст на СИВ 2380: 1984	1,1	0,8	0,7
Октаново число, /RON/	БДС EN ISO5163:2006	91,4	92,9	117

Таблица 9. Свойства на използваните промишлени проби биоетанол (БЕ)

Показател	Единици	Стойност за:	
		БЕ-1	БЕ-2
ИОЧ		107,5	107,0
МОЧ		91,0	90,5
Налягане на наситените пари (в чист вид)	kPa	17	15
Температура на кипене на:			
10 %v/v	°C	77,3	77,4
50 %v/v		78,3	78,5
90 %v/v		78,3	78,3
Арени	% v/v	0,31	0,50
Алкени	% v/v	0,11	0,13
Относителна плътност при 20°C	-	0,798	0,803
Етанол	% v/v	98,61	96,60
Вода	%	0,96	2,71
Сяра	ppm	3,0	4,0
Бензен	% v/v	0,02	0,03
Кислород	%	33,7	31,7

Таблица 10. Компонентен състав на базовите петролни бензини (БПБ)

Компонент	Съдържание, % v/v	
	БПБ-1	БПБ-2
ШБФКК	52	12
БКР	30	26
БА	12	56
БАС	4	4
МТБЕ	2	2

От табл. 9 се вижда, че проба БЕ-1 съдържа по-голямо количество етанол и от там по-високо октаново число, по-високо съдържание на кислород и малко по-висок парен натиск. С увеличаване на количеството на вода в биоетанола тези показатели се понижават. Повисокото съдържание на вода в биоетанола е предпоставка за влошаване на фазовата стабилност.

В табл. 10 е показан компонентния състав на два базови петролни бензини, с които са проведени изследванията. С цел изясняване на влиянието на въглеродородния състав върху блендиране горива използвахме различно количество от изхдните компоненти. Базовите петролни бензини бяха охарактеризирани съгласно изискванията на

БДС EN 228: 2013 и получените резултати са отразени в табл. 11,12,13 и 14.

За изпълнение на поставените задачи в настоящия труд бяха приготвени смеси, съдържащи 5,10 и 15 %v/v биоетанол. Изискванията на БДС EN 228:2013 са за количество на биоетанол е не повече от 10%v/v. Очаква се в бъдеще то да бъде увеличено, а и при по-големи количества биоетанол по-отчетливо се изразява влиянието му върху физико-химичните и експлоатационни свойства на блендираното гориво.

В табл. 11,12,13 и 14 са посочени резултатите от охарактеризирането на бензин-етанолните смеси.

От анализа на двете проби БПБ се вижда, че те отговарят на всички изисквания на БДС EN 228:2013 и Наредба за изискванията за качеството на течните горива, условията, реда и начина за техния контрол, с изключение на показателя количество дестилат изкипяващ до температура 100 °С. Изискванията за стойността на този показател са в интервала 46 и 67% v/v, а в нашия случай е 43 % v/v за БПБ-1 и 44 % v/v за БПБ-2. От направения литературен обзор беше установено, че етанолът повишава този показател и затова бе използван такъв компонентен състав.

Установи се, че БПБ-2 съдържа около 3 пъти по-малко алкени и два пъти по-малко арени от БПБ-1, като е резултат от различния компонентен състав.

Таблица 11. Характеристика на газохоли, получени от БПБ-1 и различно количество БЕ-1

Показатели и единици за измерване	Изискване по БДС EN 228: 2013	Метод за изпитване	БПБ-1	95% v/v	90% v/v	85% v/v
				БПБ-1 + 5% БЕ-1 Проба 1	БПБ-1 + 10% БЕ-1 Проба 2	БПБ-1 + 15% БЕ-1 Проба 3
Октаново число						
-изследователски метод, min	95.0	БДС EN ISO 5164	95.5	96.6	97.5	98.3
-моторен метод, min	85.0	БДС EN ISO 5163	85.7	85.9	86.1	86.3
Плътност при 15 °С, g/cm ³ , min- max	0.725-0.775	БДС EN ISO 12185	0.752	0.755	0.758	0.762
Дестилационни характеристики						
-до 70 °С изпаряват, % v/v, min- max	20.0-48.0		22.0	31.0	39.0	47.0
-до 100 °С изпаряват, % v/v, min-max	46.0-71.0		43.0	48.0	52.0	56.0
-до 150 °С изпаряват, % v/v, min	75.0	БДС EN ISO 3405	79.0	82.0	85.0	88.0
-край на кипене, °С, max	210		203	200	199	199
-остатък от дестилация, % v/v, max	2.0		1.8	1.8	1.8	1.8
Налягане на наситените пари, kPa, max	60	БДС EN 13016	58.4	65.3	64.2	62.1
Съдържание на сяра, mg/kg, max	10	БДС EN ISO 20884	8	8	7	6
Съдържание на бензен, % v/v, max	1.0	БДС EN 12177, 238, 14517	0.9	0.8	0.7	0.6
Съдържание на кислород, %, max	3.7	БДС EN 1601, 13132, 14517	0.47	2.08	3.67	5.32
Съдържание на кислород съдържащи съединения, % v/v						
-Метанол, max	3.0	БДС EN 1601, 13132, 14517	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
-Етанол, max	10.0		<0.1	4.86	9.73	14,60
- Етери (5 или повече С-атоми), max	15.0		1.9	1.8	1.7	1.5
Гр. въглеродороден състав, % v/v						
- алкени, max	18.0	БДС EN 14517, 15553, ASTM D	17.1	16.0	14.8	12.8
- арени, max	35.0	1319	32.5	25.8	20.7	16.6

Таблица 12. Характеристика на газохоли, получени от БПБ-1 и различно количество БЕ-2

Показатели и единици за измерване	Изискване по БДС EN 228: 2013	Метод за изпитване	БПБ-1	95% v/v БПБ-1 + 5% БЕ-2 Проба 4	90% v/v БПБ-1 + 10% БЕ-2 Проба 5	85% v/v БПБ-1 + 15% БЕ-2 Проба 6
Октаново число		БДС EN ISO 5164				
-изследователски метод, min	95.0	БДС EN ISO 5163	95.5	96.5	97.4	98.2
-моторен метод, min	85.0		85.7	85.8	86.0	86.1
Плътност при 15 °С, g/cm ³ , min- max	0.725-0.775	БДС EN ISO 12185	0.752	0.755	0.758	0.761
Дестилационни характеристики						
до 70 °С изпаряват, % v/v, min- max	20.0-48.0	БДС EN ISO 3405	22.0	30.0	38.0	45.0
до 100 °С изпаряват, % v/v, min-max	46.0-71.0		43.0	49.0	55.0	61.0
до 150 °С изпаряват, % v/v, min	75.0		79.0	83.0	87.0	90.0
край на кипене, °С, max	210		203	200	199	199
остатък от дестилация, % v/v, max	2.0		1.8	1.8	1.8	1.8
Налягане на наситените пари, kPa, max	60	БДС EN 13016	58.4	65.1	64.0	61.9
Съдържание на сяра, mg/kg, max	10	БДС EN ISO 20884	8	8	7	6
Съдържание на бензен, % v/v, max	1.0	БДС EN 12177, 238, 14517	0.9	0.8	0.7	0.6
11. Съдържание на кислород, %, max	3.7	БДС EN 1601, 13132, 14517	0.47	2.02	3.59	5.15
12. Съдържание на кислород съдържащи съединения, % v/v		БДС EN 1601, 13132, 14517				
-Метанол, max	3.0		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
-Етанол, max	10.0		<0.1	4.85	9.72	14.59
- Етери (5 или повече С-атоми), max	15.0		1.9	1.8	1.7	1.62
13. Гр. въглеродороден състав, % v/v		БДС EN 14517,				
- алкени, max	18.0	15553, ASTM D	17.1	16.1	14.9	12.7
- арени, max	35.0	1319	32.5	25.7	20.8	16.7

Таблица 13. Характеристика на газохоли, получени от БПБ-2 и различно количество БЕ-1

Показатели и единици за измерване		Изискване по БДС EN 228: 2013	Метод за изпитване	БПБ-2	95% v/v БПБ-2 + 5% БЕ-1 Проба 7	90% v/v БПБ-2 + 10% БЕ-1 Проба 8	85% v/v БПБ-2 + 15% БЕ-1 Проба 9
Октаново число			БДС EN ISO 5164				
-изследователски метод,	min	95.0	БДС EN ISO 5163	96.4	97.6	98.6	99.6
-моторен метод	min	85.0		87.6	87.9	88.2	88.4
Плътност при 15 °С, g/cm ³ ,	min- max	0.725-0.775	БДС EN ISO 12185	0.751	0.754	0.757	0.780
Дестилационни характеристики							
до 70 °С изпаряват, % v/v, min- max		20.0-48.0		27.0	35.0	43.0	50.0
до 100°С изпаряват, % v/v, min-max		46.0-71.0		44.0	48.0	52.0	56.0
до 150 °С изпаряват, % v/v, min		75.0	БДС EN ISO 3405	81.0	83.0	85.0	87.0
край на кипене, °С, max		210		197	196	195	195
остатък от дестилация, % v/v, max		2.0		1.80	1.8	1.8	1.8
Налягане на наситените пари, kPa, max		60	БДС EN 13016	56.8	63.7	62.5	59.2
Съдържание на сяра, mg/kg, max		10	БДС EN ISO 20884	8	7	6	5
Съдържание на бензен, % v/v, max		1.0	БДС EN 12177, 238, 14517	0.6	0.5	0.4	0.3
Съдържание на кислород, %, max		3.7	БДС EN 1601, 13132, 14517	0.43	2.06	3.68	5.31
Съдържание на кислород съдържащи съединения, % v/v							
-Метанол, max		3.0		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
-Етанол, max		10.0	БДС EN 1601, 13132, 14517	<0.1	4.76	9.52	14.29
- Етери (5 или повече С-атоми), max		15.0		1.9	1.8	1.7	1.6
Гр. въглеродороден състав, % v/v							
- алкени, max		18.0	БДС EN 14517, 15553, ASTM D	5.1	4.7	4.1	3.5
- арени, max		35.0	1319	15.5	13,6	12.0	10.8

Таблица 14. Характеристика на газохоли, получени от БПБ-2 и различно количество БЕ 2

Показатели и единици за измерване	Изискване по БДС EN 228: 2013	Метод за изпитване	БПБ-2	95% v/v	90% v/v	85% v/v
				БПБ-2 + 5% БЕ-2 Проба 10	БПБ-2 + 10% БЕ-2 Проба 11	БПБ-2 + 15% БЕ-2 Проба 12
Октаново число		БДС EN ISO 5164				
-изследователски метод, min	95.0	БДС EN ISO 5163	96.4	97.6	98.6	99.5
-моторен метод, min	85.0		87.6	88.0	88.3	88.6
Плътност при 15 °С, g/cm ³ , min- max	0.725-0.775	БДС EN ISO 12185	0.751	0.754	0.757	0.781
Дестилационни характеристики						
-до 70 °С изпаряват, % v/v, min- max	20.0-48.0		27.0	35.0	42.0	50.0
-до 100 °С изпаряват, % v/v, min- max	46.0-71.0	БДС EN ISO 3405	44.0	50.0	56.0	63.0
-до 150 °С изпаряват, % v/v, min	75.0		81.0	83.0	85.0	86.0
-край на кипене, °С, max	210		197	196	195	195
-остатък от дестилация, % v/v, max	2.0		1.80	1.8	1.8	1.8
Налягане на наситените пари, kPa, max	60	БДС EN 13016	56.8	63.5	62.1	59.0
Съдържание на сяра, mg/kg, max	10	БДС EN ISO 20884	8	8	7	6
Съдържание на бензен, % v/v, max	1.0	БДС EN 12177, 238, 14517	0.6	0.5	0.4	0.3
Съдържание на кислород, %, max	3.7	БДС EN 1601, 13132, 14517	0.43	1.99	3.56	5.09
Съдържание на кислородсъдържащи съединения, % v/v						
-Метанол, max	3.0		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
-Етанол, max	10.0	БДС EN 1601,	<0.1	4.75	9.51	14.30
- Етери (5 или повече С-атоми), max	15.0	13132, 14517	1.9	1.8	1.7	1.5
Групов въглеродороден състав, % v/v		БДС EN 14517,				
- алкени, max	18.0	15553, ASTM D	5.1	4.8	4.0	3.6
- арени, max	35.0	1319	15.5	13,8	12.1	10.9

Резултатите отразени в табл. 11,12,13 и 14 показват, че добавянето на биоетанол към базовите петролни бензини изменя много от техните показатели, в това число и показателя дестилационни характеристики. Тази промяна е най-силно изразена до 70 °С и в по-малка степен до 100 °С. Повишението на количеството на дестилат до 70 °С на всеки 5 % v/v биоетанол е с около 8 % v/v, независимо от вида на етанола, докато до 100 °С е с 4% v/v за БЕ-1 и с 2 % v/v за БЕ-2.

Прави впечатление, че повишението на количеството на дестилат в резултат на добавянето на биоетанол се наблюдава и в тежката част на бензина, т.е. в целия интервал на кипене, въпреки, че температурата на кипене на етанола е 78,4 °С. Например повишава се количеството на дестилат до 150 °С и дори се понижава края на кипене. Тези изменения в дестилацията на базовите петролни бензини и понижението на температурата на кипене в тежката част на бензина могат да се обяснят с образуването на ацеотропи с минимална температура на кипене между етанола и компонентите в базовия петролен бензин. Различният компонентен състав на петролния бензин също оказва влияние върху силите на взаимодействие между компонентите на петролния бензин и етанола. Наличието на високо съдържание на арени и особено на тежки арени (C₉ и C₁₀) предполага Ван дер Ваалсови сили на взаимодействие между тези аренови въглеводороди и етанола, което би могло да обясни по-голямото понижение на температурата на кипене в тежката част на БПБ-1, отколкото при БПБ-2.

Увеличението на количеството на дестилат до 100 °С зависи и от вида на биоетанола, т.е. от съдържанието на вода в него. Колкото е по-високо съдържанието на вода в биоетанола, толкова е по-високо количеството на дестилат до 100 °С. Очевидно количеството на тези ацеотропи зависи освен от компонентния състав на базовия петролен бензин и от вида на биоетанола.

Добавянето на етанол към базовите петролни бензини изменя и налягането на наситените им пари (табл. 11,12,13 и 14). При всички изследвани смеси, съдържащи 5 %v/v етанол парният натиск се увеличава с около 7 кРа спрямо базовия петролен бензин. При повишаването на концентрацията на етанола в сместа над 5 %v/v, налягането на наситените пари на горивото постепенно се понижава и се стреми към налягането на чистия етанол. Подобно поведение е характерно при образуване на ацеотропни смеси (или групи от

ацеотропни смеси), имащи много по-високо налягане на наситените пари, отколкото компонентите, които я образуват.

Дестилацията на Проба-1, която съдържа 5 %v/v БЕ-1 (табл. 15), показва, разпределение на етанола по фракции. Вижда се, че етанолът се разпределя в бензиновите фракции по такъв начин, че основното количество (90 %v/v) изкипява до 70°C, при това неговото разпределение по фракции позволява да се предположи образуването на няколко нискокипящи ацеотропни смеси с въглеродородите, влизащи в състава на бензина.

Таблица 15. Разпределение на етанола по фракции при дестилация на Проба 1 (95 %v/v БПБ-1 +5 %v/v БЕ-1)

Температура на кипене на фракцията, °С	Съдържание на етанол във фракцията, %v/v
НК-40	2,0
40-45	13,5
45-50	14,6
50-55	12,5
55-60	15,1
60-65	18,1
65-70	14,0
70-80	7,1
80-КК	3,1

По-високите стойности на парния натиск на смесите съдържащи до 15 %v/v биоетанол означава, че горивата са по-летливи, или с други думи, при по-високи стойности на парния натиск повече гориво ще се изпари при дадена температура. От табл. 11,12,13 и 14 се вижда, че вследствие на добавянето на етанол парният натиск на смесите нараства над 60 кРа. Съгласно Наредба за изискванията за качеството на течните горива, условията, реда и начина за техния контрол за горивата съдържащи биоетанол се допуска повишение на парния натиск и поради това изледваните от нас бензин-етанолни смеси са в рамките на изискванията.

Данните за детонационната стабилност на базовите петролни бензини показват, че БПБ-2 има по висока детонационна стабилност

от тази на БПБ-1, определена, както по изследователски, така и по моторен метод.

При анализа на резултатите получени за детонационната стабилност на смесите на базовите еталонни бензини с биоетанол се установи, че етанола повишава в по-голяма степен октановото число по изследователски метод, отколкото по моторен. При всички смеси съдържащи 5 %v/v етанол октановото число по изследователския метод се повишава с около 1 пункт. С повишаване на концентрацията на етанола над 5 %v/v влиянието му върху детонационната стабилност е по-слабо.

Установи се също така, че етанолът влияе в по-голяма степен върху детонационната стабилност на петролния бензин, съдържащ по-голямо количество алкилат (БА), съответно по-голямо количество изоалкани.

При изследване на детонационната стабилност на реформата (БКР) и на приемствеността му към етанол (табл. 16), се установи, че разпределението на детонационната стабилност по фракции има срив при фракция НК-100 °С, което се обяснява с относително ниското съдържание в нея на високооктанови аренови въглеродороди и голямо количество алканови C₇-C₉, имащи ниско октаново число. Приемствеността на фракциите към етанола варира в широки граници. Най-голям нарастване на октановото число по изследователски метод показва фр. НК-100 и 120-140 °С, съответно 19,6 и 7,2 за 10 %v/v концентрация на етанол в пробата).

Таблица 16. Разпределение на детонационната стабилност на БКР и на негова смес съдържаща 10 %v/v биоетанол

Фракции на реформат, °С	ИОЧ	Фракции на реформат, съдържащ 10 %v/v БЕ-1	ИОЧ
НК-100	72,0	НК-100	91,6
100-120	83,5	100-120	90,7
120-140	85,0	120-140	92,2
140-160	97,2	140-160	97,6
160-КК	98,8	160-КК	98,9

От анализа на резултатите в табл. 16, се установи още, че добавянето на 10 %v/v етанол към реформата не само повишава

октановото число, но и подобрява разпределението на детонационната стабилност по фракции, което позволява автомобилния двигател да работи по-равномерно при всички режими на експлоатация.

В останалите свойства на бензин алкохолните смеси не се наблюдава съществена разлика между смесите и базовия петролен бензин.

На база проведения литературен обзор се установи съществената разлика, както в топлината на изпарение, така и в топлината на изгаряне на етанола и на петролните бензини. Това ни даде основание да проведем изследвания за установяването на влиянието на биоетанола върху тези показатели. Определена бе топлината на изпарение и топлината на изгаряне както на БПБ-1 и БЕ-2, така и на смесите му с различно количество биоетанол. Данните са показани в табл. 17.

Таблица 17. Топлина на изпарение и топлина на изгаряне на БПБ-1, БЕ-1 и техни смеси

Вид на пробата	Топлина на изпарение, kJ/kg ASTM D 240:2014	Топлина на изгаряне, kJ/kg ASTM E 2071:2010
БПБ-1	285,0	42500
БЕ-2	839,3	26901
95%v/v БПБ-1+5% v/vБЕ-2	311,6	41710
90%v/v БПБ-1+10% v/vБЕ-2	340,4	40940
85%v/v БПБ-1+15% v/vБЕ-2	367,1	40160

Резултатите отразени в табл. 17 показват, че се наблюдава съществена разлика в топлината на изпарение на БПБ и етанола, което означава, че при равни други условия автомобилите работещи само с биоетанол ще стартират много по-трудно, отколкото тези използващи петролни горива. С увеличаването на количеството на етанол се повишава и топлината на изпарение на бензин-етанолните смеси. Това показва, че автомобилите работещи с газохали ще стартират по-трудно, особено при зимни условия.

Биоетанолът има почти два пъти по-малка топлина на изгаряне от БПБ (табл. 17). Добавянето му в базовите петролни бензини води до съществено понижаване на топлината на изгаряне на получените

газохоли. Това означава, че с увеличаването на количеството на биоетанол в базовия петролен бензин ще се увеличава и разхода на гориво.

За установяване на влиянието на биоетанола върху образуването на смолисти отложения и нагар в цилиндъра на двигателя бяха проведени моторни изпитания на едноцилиндров четиритактов бензинов двигател, монтиран на инсталация УИТ-65 за определяне на октаново число на бензини. Изследванията бяха проведени при следните условия:

1. Брой на оборотите на двигателя – 900 об. /мин.
2. Температура на гориво-въздушната смес - 149 °С.
3. Състав на гориво-въздушната смес – максимална интензивност на детонация.
4. Интензивност на детонация – стандартна - 55 деления по УД.
5. Продължителност на изпитанията – 12 часа.

Резултатите от моторните изпитания са отразени в табл. 18.

Таблица 18. Влияние на количеството биоетанола върху образуването на отложкия и нагар в двигателя на инсталация УИТ 65

Наименование на образеца	Съдържание на БЕ-1, %v/v	Отложения на клапаните, mg/клапан	Нагар в камерата на изгаряне, mg
БПБ-1	0	74	402
БПБ-1	5	89	362
БПБ-1	10	96	401

Натрупаните смолисти отложения върху клапаните бяха отделени чрез промивани с разтворител съдържащ по равни части толуен, етанол и ацетон. След отмиване, изпарявахме разтворителя и смолистите отложения сушихме в сушилен шкаф при температура 150 °С до постоянно тегло, темперирахме в ексикатор и теглихме на аналитична везна с точност до 0,0002g.

Нагарът по клапаните беше отделян механично, поставен в тегловно стъкло, предварително промито с бихромна смес и претеглено на аналитична везна. Тегловното шише с нагара съхранявахме в ексикатор и теглихме на същата аналитична везна.

Резултатите от моторните изпитания показват, че биоетанолът не влияе отрицателно върху нагарообразуването, напротив при съдържание на 5% v/v биоетанол се наблюдава намаляване.

Установи се, че добавянето на биоетанол влияе отрицателно върху образуването на смолисти отложения върху клапаните. С нарастване на количеството на биоетанол смолистите отложения се увеличават.

Друг съществен показател показващ влиянието на биоетанола върху свойствата на стоките бензини е фазовата стабилност.

За определяне на фазовата стабилност на бензин-алкохолните смеси бе изследвано тяхното поведение при ниски температури – до минус 35°C. За количествена характеристика бе избрана температурата на помътняване ($T_{\text{пом}}$) и температура на разляване ($T_{\text{разсл}}$) на първоначално хомогенната система. $T_{\text{пом}}$ характеризира началото на образуване на нова фаза. При температури няколко градуса по-ниски от $T_{\text{пом}}$ системата се разслюва на две фази, а именно прозрачна - етанол и светло-жълта - бензинова фаза. Това е температурата на разляване $T_{\text{разсл}}$.

В следващите таблици са отразени $T_{\text{пом}}$, $T_{\text{разсл}}$ на изследваните от нас проби бензини.

Таблица 19. Температура на помътняване и на разслюване на бензин алкохолни смеси, получени от БПБ-1 и различно количество БЕ-1 и 2

Вид на пробата	$T_{\text{пом}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{разсл}}, ^\circ\text{C}$
Проба 1	Минус 27	Под минус 30
Проба 2	Минус 30	Под минус 30
Проба 3	Минус 32	Под минус 30
Проба 4	Минус 6	Минус 16
Проба 5	Минус 11	Минус 19
Проба 6	Минус 15	Минус 21

От резултатите отразени в табл. 19 и 20 се вижда, че с намаляване на количеството на етанол в бензина и увеличаване на количеството на вода $T_{\text{пом}}$ и $T_{\text{разсл}}$ се повишават, което показва, че фазовата стабилност се влошава.

Таблица 20. Температура на помътняване и на разслояване на бензин алкохолни смеси, получени от БПБ-2 и различно количество БЕ-1 и 2

Вид на пробата	$T_{\text{пом}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{разсл}}, ^\circ\text{C}$
Проба 7	Минус 23	Под минус 30
Проба 8	Минус 27	Под минус 30
Проба 9	Минус 30	Под минус 30
Проба 10	Минус 3	Минус 14
Проба 11	Минус 7	Минус 17
Проба 12	Минус 11	Минус 19

Установи се също, че въглеродният състав базовия бензин е от съществено значение за фазовата стабилност на получените бензин-алкохолни смеси. Бензин-алкохолните смеси, получени от БПБ-1 имат по-висока фазова стабилност при едно и също количество етанол. БПБ-1 съдържа почти два пъти по-голямо количество арени и алкени. Алкените и арените по-лесно се поляризират и вероятно образуват асоциати с етанола вследствие на междумолекулни сили.

Проведените бяха и изследвания за установяване на влиянието на бензин алкохолните смеси върху стокови каучукови детайли на автомобили. Получените резултати показаха, че в продължение на три месеца каучуковите детайли от гориво подаващата система на автомобилите не набъбват и не се разлагат. Това показва, че в съвременните автомобили вече се поставят каучукови детайли, които са пригодени да работят с бензин-алкохолни смеси.

II.3.2. Възможности за подобряване на фазовата стабилност на газохолите чрез добавки

С цел подобряване фазовата стабилност на бензин алкохолни смеси бяха проведени изследвания с продукт, получен от Т. Радойкова чрез алкална деструкция на биомаса, а именно технически хидролизиран лигнин (ТХЛ). Той съдържа основно нискомолекулни фенолни съединения (НМФС). Оптималните параметри на процеса са: температура 180°C , продължителност 6 часа, 5% NaOH и хидр.м - 1:10.

Основните съединения получени при ТХЛ са: 2-метоксифенол, 2,6-диметоксифенол, ванилин и 1-(4-хидрокси-3-метоксифенил)

етанон. НМФС са етерифицирани с диметил сулфат (ДМС) и метилйодид.

НМФС и продукта получен след етерифицирането им с ДМС, означени съответно като Rad-1 и Rad-2 бяха изследвани като добавки за повишаване на фазовата стабилност на бензин-алкохолни смеси. Изследвани бяха бензин-етанолните смеси, получени чрез добавяне на 5 и 10%v/v БЕ-2 към БПБ-1 и 2, за които установихме, че имат ниска фазова стабилност. Те са означени, съответно с Проба 4 и 5 за БПБ-1 и с Проба 10 и 11 за БПБ-2. Резултатите са показани в табл. 21 до 24.

Таблица 21. Температура на помътняване и на разслояване на Проба 4 съдържаща различно количество от добавките Rad-1 и Rad-2

Количество на добавката, %v/v	T _{пом} , °C		T _{разсл} , °C	
	Rad-1	Rad-2	Rad-1	Rad-2
-	-6	-6	-16	-16
0,15	-6	-7	-17	-18
0,30	-7	-8	-19	-20
0,45	-9	-10	-23	-24
0,60	-12	-14	-25	-26
0,75	-16	-18	-27	-28
1,00	-25	-28	-30	-32

От резултатите посочени в тези таблици се вижда, че изследваните добавки повишават фазовата стабилност на изследваните газохали. Получените резултати показват, че добавката Rad-2, която е получена чрез етерифициране на Rad-1 показва висока ефективност. И двете добавки в по-голяма степен понижават T_{пом} отколкото T_{разсл}.

Таблица 22. Температура на помътняване и на разслояване на Проба 5 съдържаща различно количество от добавките Rad-1 и Rad-2

Количество на добавката, %v/v	Т _{пом} , °C		Т _{разсл} , °C	
	Rad-1	Rad-2	Rad-1	Rad-2
-	-11	-11	-19	-19
0,15	-13	-14	-19	-20
0,30	-18	-19	-21	-21
0,45	-25	-26	-24	-26
0,60	-27	-28	-27	-29
0,75	-26	-30	-30	-32
1,00	-26	-32	-32	-34

Таблица 23. Температура на помътняване и на разслояване на Проба 10 съдържаща различно количество от добавките Rad-1 и Rad-2

Количество на добавката, %v/v	Т _{пом} , °C		Т _{разсл} , °C	
	Rad-1	Rad-2	Rad-1	Rad-2
-	-3	-4	-14	-14
0,15	-4	-5	-15	-16
0,30	-6	-7	-17	-18
0,45	-7	-9	-19	-21
0,60	-9	-12	-22	-23
0,75	-12	-15	-24	-25
1,00	-15	-16	-25	-29

Таблица 24. Температура на помътняване и на разслояване на Проба 11 съдържаща различно количество от добавките Rad-1 и Rad-2

Количество на добавката, %v/v	Т _{пом} , °C		Т _{разсл} , °C	
	Rad-1	Rad-2	Rad-1	Rad-2
-	-7	-17	-17	-17
0,15	-8	-18	-18	-19
0,30	-10	-20	-20	-20
0,45	-12	-22	-22	-23
0,60	-15	-23	-23	-25
0,75	-17	-26	-26	-27
1,00	-20	-30	-29	-30

При анализа на влиянието на количеството на добавката върху фазовата стабилност на бензин-алкохолните смеси се установи, че с

увеличаването на количеството на добавките до 1%v/v $T_{\text{пом}}$ и $T_{\text{разсл}}$ се понижават.

Изследванията показват, че при газохолите получени от БПБ-1 (Проби 4 и 5), съдържащи по-голямо количество крекинг безин и реформат, понижението на $T_{\text{пом}}$ и $T_{\text{разсл}}$ има по-екстремален характер отколкото за газохолите получени от БПБ-2 (Проби 10 и 11), съдържащи по-малко количество от тези компоненти. Това позволява да се предполага, че в бензин-алкохолнит смеси, съдържащи по-голямо количество алкени и арени, получени на база БПБ-1 в по-голяма степен се проявяват междумолекулни взаимодействия.

Доказано е, че за газохолите получени на база БПБ-1 е необходимо добавките да се добавят в количество 0,75-1,00% v/v, а за газохолите получени на база БПБ-2 е необходимо по-голямо количество от добавките, дори и над 1,00% v/v.

II. 4. Възможности за създаване на нови оксигинатни смеси с висока антидетонационна стабилност

II. 4.1. Изследване в лабораторни условия на възможността за модифициране на олефиновите въглеводороди от бензиновата фракция на Каталитичен крекинг

Бензините, получени при термичните и термокатолически процеси на деструктивно преработване на нефта като термичен крекинг, коксуване, пиролиз, каталитичен крекинг се характеризират с високо съдържание на алкенови въглеводороди. Фракциите, съдържащи алкени демонстрират ниска химична стабилност и повишена склонност към нагарообразуване в резултат на химичната активност на алкените. Потенциалните продукти от окислението на олефините и азотните оксиди способстват за образуване на озон в резултат на реакции на фотохимично окисление. Високата концентрация на озон в приземните слоеве на атмосферата води до здравословни проблеми и влошаване качеството на селскостопанската продукция. Ето защо съгласно изискванията на стандарта БДС EN 228:2013, съдържанието на алкени в стоките бензини с лимитира до нива от 18% v/v.

Един алтернативен подход за подобряване качеството на бензините, съдържащи олефини е тяхното подлагане на етерификация с алкохоли в присъствието на подходящи катализатори. Конверсията на съдържащите се в бензиновите фракции ненаситени въглеводороди до етери чрез третирането им с етанол или биоетанол би могла да се

разглежда като метод за намаляване съдържанието на олефини в състава на бензините и същевременно начин за подобряване на екологичните и експлоатационните им свойства. Етерификацията на бензините от вторичен произход позволява концентрацията на олефини да се редуцира и да се подобрят октановите характеристики на този вид горива. Едновременно с това нараства добивът на бензини и съдържанието на кислород в състава им.

В литературата липсва достатъчно публикации за изследвания върху етерификацията на смес от олефини, съдържащи се във вторични бензинови фракции, с етанол в присъствие на зеолитни катализатори.

В тази връзка една от задачите на настоящата работа бе да се изследва възможността за модифициране на олефините съдържащи се в бензина от каталитичен крекинг с етанол, в присъствието на специално синтезиран зеолитен катализатор от типа на H β и получения продукт да се използва като високооктанова добавка при разработването на нови оксигинатни смеси.

За целите на настоящето изследване беше използвана широка бензинова фракция ШБФКК. Тя беше разделена чрез дестилация на две тесни фракции – лека (ЛБФКК) и тежка (ТБФКК). В табл. 7 до 9 са показани въглеродородния състав и физико-химичните свойства на изходната бензинова суровина и на получените тесни фракции. Разделянето на тесни фракции се наложи, тъй като олефините се концентрират главно в леката фракция (олефини 45,1 % (v/v) Затова на етерификация бе подложена именно леката бензинова фракция. Етерификацията проведехме с биоетанол, проба БЕ-1. Физикохимичните му свойства са посочени в табл. 9.

Необходимия за настоящото изследване зеолитен катализатор беше приготвен чрез използване на технология и описана в т. III. 1.4. на дисертационния труд.

Физикохимичните свойства на получения катализатор бяха определени в ИМК на БАН.

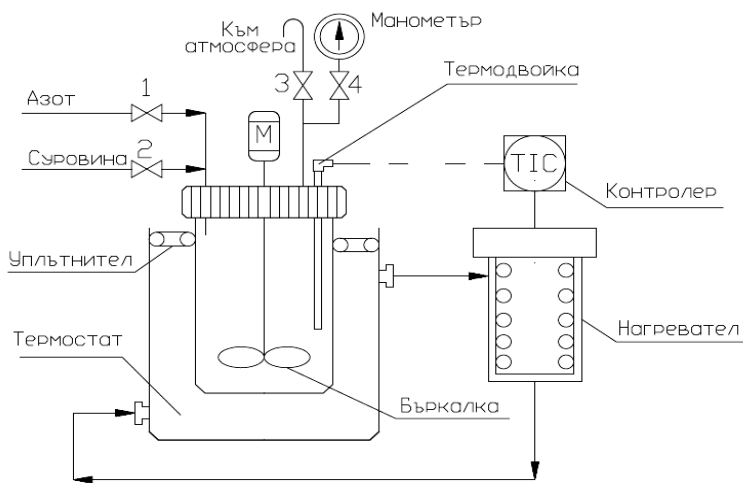
Таблица 25. Физико-химични свойства на използвания катализатор

Показател	Стойност
Съотношение Si:Al	26
Съдържание на Cu, %m/m	0,89
Специфична повърхност, m ² /g	545
Диаметър на порите, nm	0,56

Лабораторната инсталация се състои от реактор с обем 250ml, с периодично действие (псевдохомогенен катализ), представляващ цилиндър с капак изработени от нераждаема стомана. С цел достигане на оптимално разбъркване, реакторът бе оборудван с бъркалка.

Данните за общото съдържание на олефини в състава на ЛБФКК послужиха за изчисляване на количеството етанол, необходимо за протичане на процеса етерификация. Във всички серии от експерименти количеството на ЛБФКК възлизаше на 100 cm³, а това на етанола варираше в интервала от 20 до 30% v/v спрямо суровината. Дозировката на използвания катализатор беше подбрана с оглед достигане на съотношение катализатор: суровина на 1:10 m/m.

На фиг. 13 е показана използваната лабораторна инсталация.



Фиг. 13. Схема на използваната лабораторна инсталация за провеждане на експеримента в реактор с периодично действие (псевдохомогенен катализ)

На следващия етап от експеримента, в дъното на реакционния съд поставяхме твърдия катализатор. Следва монтиране на капака, заедно

с бъркалката и термодвойката. С цел предотвратяване протичането на окислителни процеси, съдържанието на кислород в атмосферата на реактора беше свеждано до минимум. За инертизиране на средата, към реактора беше подаван азот на порции.

Третият етап от експеримента включваше подаване на сместа от реагентите (ЛБФКК+етанол) към херметично затворения реактор, посредством дозираща помпа. Реакционният съд беше поместван в термостат, управляван от пропорционално-интегрално-диференциален регулатор (PID-регулатор). При всички опити скоростта на нагряване беше поддържана на $1,0 \pm 0,5$ °C/min. С помощта на азот, налягането в системата беше довеждано до стойност, при която се провежда експериментът.

За условно начало на етерификацията, беше приет момента, когато се стартира разбъркването на сместа, посредством привеждане на механичната бъркалка в действие. С цел свеждане на ефекта от вътрешен масообмен до минимум, скоростта на въртене на бъркалката беше поддържана на 1085 min^{-1} .

Експериментите бяха осъществени под азотна атмосфера при налягане $0,5$ до $0,9 \text{ MPa}$, температурата променяхме в интервала $50 \div 80$ °C, количество на алкохола е 15 до $35\% \text{ v/v}$ спрямо суровината, съотношение на реакционна смес : катализатор в масово съотношение - $10:1$ и продължителност на процеса 1 до 4 часа. (Табл. 26).

От анализа на изходната фракция (табл. 6 и 7), получена от термокаталитичен процес се вижда, че тя съдържа $29,7\% \text{ v/v}$ олефини. От тази широка бензинова фракция чрез дестилация получихме лека бензинова фракция (ЛБФ) с начало на кипене $30,9$ °C и край на кипене $87,9$ °C. Анализът на тази фракция показва, че в нея се съдържат вече $45,1\% \text{ v/v}$ олефини. Това показва, че при термокаталитичния процес по голямата част от получаваните алкени са нискокипящи. Именно тази фракция подложихме на етерифициране.

Таблица 26. Условия на провеждане на етерификацията на Проби 1 и 2

Условия на провеждане на етерификацията	Обозначение на изследваната проба и на получения продукт	
	Проба 1 ЕД-1	Проба 2 ЕД-2
Количество на етанола, %v/v	20	30
Температура, °С	70	70
Налягане, МРа	0,7	0,7
Продължителност на процеса, h	2	2
Съотношение на реакционна смес: катализатор	10:1	10:1
Инертна среда	азот	азот

Условията на провеждането на експеримента и вида на катализатора подбрахме на база направения литературен обзор и предварителни изследвания. В табл. 26 са посочени тези условия, при които се получени резултати с най голяма научна и практическа стойност. Свойствата на получените оксегенати от експеримента означени съответно като ЕД-1 и ЕД-2, получени съответно от проба 1 и 2 са посочени в табл. 27.

Анализът на резултатите показват, че при тези условия на етерификация и с използвания от нас катализатор се достига до сравнително висока степен на конверсия на олефините 68,6%. Концентрацията на получените етери достига до 34,3% m/m за продукт ЕД-2. Установи се, че при по-голям излишък на алкохол степента на конверсия е по-голяма и от там се получава и по голяма концентрация на етери.

Резултатите от експеримента показват още, че плътността се повишава, което е резултат от това, че етерите и етанолът имат по висока плътност от изходната лека бензинова фракция.

Таблица 27. Сравнение на свойствата на изходната ЛБФ и на получените продукти след етерификация

Показатели	ЛБФКК	ЕД-1	ЕД-2
Изследователско октаново число	94,1	102,2	105,8
Моторно октаново число	82,8	86,9	89,7
Налягане на наситените пари, kPa	68,1	61,2	65,3
Плътност при 15 °C, kg/m ³	659,4	719,4	720,3
Реагирал етанол, % m/m	-	98,1	91,2
Реагирали олефини, % m/m	-	62,4	68,6
Нереагирал етанол, % m/m	-	1,9	8,8
Концентрация на етери, % m/m	-	31,5	34,3

При анализа на показателя налягане на наситени пари се установи, че при продукта ЕД-1 налягането е по ниско от това на изходната суровина, което е резултат от образуването на етери. При продукта ЕД-2 се наблюдава покачване на парния натиск, въпреки по-голямото количество етери. Това е резултат от много по-големия излишък на етанол.

Установи се, че двата продукта имат много по-добри антидетанационни свойства от изходната суровина. Октановото число по изследователски метод нараства с 8,1 за продукта ЕД-1 и с 11,7 за продукта ЕД-2. За отбелязване е, че нарастването на октановото число по моторен метод е по-малко. За продукта ЕД-1 е с 4,1 пункта, а за продукта ЕД-2 с 6,9. Това се обяснява с факта, че етерите и етанолът имат висока детонационна чувствителност. Въпреки това, вижда се, че чрез етерификацията на олефиновите въглеводороди се получават продукти с високи антидетанационни свойства, които могат да се използват за създаване на нови оксигенатни смеси имащи висока детонационна стабилност.

Литературни данни отнасящи се до етерификация на индивидуални олефини показват идентични кинетични закономерности и резултати, независимо от това дали процесът се води в реактор с периодично действие (псевдохомогенен катализ) (фиг. 13) или в проточен реактор със стационарен слой. Това ни показва, че получените от нас данни за процеса след допълнителни изследвания биха могли да се пренесат за вариант на промишлена инсталация в проточен реактор със стационарен слой на катализатора.

В заключение може да се каже, че чрез етерификацията на олефиновите въглеводороди съдържащи се в ЛБФКК се получават

оксегенати, които имат висока детонационна стабилност и могат да се използват за създаване на нови оксигенатни смеси имащи висока детонационна стабилност.

II.4.2. Нови оксигенатни смеси, съдържащи продукти получени чрез модифицирани лека бензинова фракция от Каталитичен крекинг

С цел създаване на нови оксигенатни смеси с висока детонационна стабилност бяха изследвани 4 проби бензин, съставени по наши рецепти. Едната проба съдържа само петролни компоненти, а другите 3 съдържаха различно количество от модифицираните олефини и по точно от продукта ЕД-2. Компонентният състав и обозначението на изследваните проби е посочен в табл. 28.

Таблица 28. Компонентен състав на изследваните проби бензини

№	Компонент	Съдържание, % v/v			
		БПБ-3	ОК-1	ОК-2	ОК-3
1	ЛБФКК	18	8	3	-
2	ТБФКК	24	24	24	22
3	БКР	30	27	24	21
4	БА	14	14	14	14
5	БАС	10	10	10	10
6	МТБЕ	4	4	4	4
7	ЕД-2	-	10	15	20
8	БЕ-1	-	3	6	9

От анализа на компонентния състав на приготвените от нас проби се вижда, че количеството на нискооктановата фракция в БПБ-3 и в оксигенатите е 10%v/v, а в изследваните в т.П.1 бензин–алкохолни смеси то бе 4%v/v. Освен това в оксигенатите добавяхме продукт от модифицирането на олефиновите въглеводороди за сметка на ЛБФКК и на БКР.

Характеристиката на базовия петролен бензин и на новите оксигенатни смеси е показана в табл. 29.

От анализа на резултатите показващи физикохимичните и експлоатационни свойства на базовия петролен бензин се вижда, че той не отговаря на изискванията на стандарта БДС EN 228-2013 по детонационна стабилност. Октановото число по изследователски и моторен метод е по ниско е референтните стойности. Всички останали показатели са в рамките на изискванията на стандарта.

Анализът на опитните данни за оксигенатите показват, че с увеличаване на количеството на ЕД-2, съдържащ освен въглеродороди, етери и нереагирал етанол, се повишава детонационната стабилност, изразяваща се повишението на RON и MON.

Таблица 29. Характеристика на оксигенати, получени от БПБ-3, различно количество ЕД-2 и БЕ-1

Показатели и единици за измерване	БДС EN 228: 2013 Гр. стойности		БПБ-3	ОК-1	ОК-2	ОК-3
	Мин.	Макс.				
1. Октаново число						
-изследователски метод	95,0		92,5	93,5	95,3	97,2
-моторен метод	85,0		83,5	84,3	85,1	86,1
2. Плътност при 15 °С, /cm ³	0,720	0,775	0,752	0,750	0,748	0,745
3. Дестилационни характеристики						
-до 70 °С изпаряват, % v/v	20,0	48,0	22,0	31,1	39,5	47,0
-до 100 °С изпаряват, % v/v	46,0	71,0	43,0	50,0	55,0	59,0
-до 150 °С изпаряват, % v/v	75,0		79,5	81,0	84,0	87,0
-край на кипене, °С		210	203	200	197	195
-остатък от дестилация, % v/v		2	1,8	1,8	1,8	1,8
4.Налягане на наситените пари, kPa (Клас А)	45,0	60,0	58,4	65,3	64,2	62,1
5.Съдържание на олово, g/dm ³		0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
6.Съдържание на сяра, mg/kg		10,0	8	8	7	6
7.Фактически смоли, mg/100 cm ³		5	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
8.Корозия върху медна пластинка (3 часа при 50°С), клас, max	1	1	1А	1А	1А	1А
9.Стаб. на окисление, min	360		Над 360	Над 360	Над 360	Над 360
10.Съд. на бензен, % v/v,		1,0	0,9	0,8	0,7	0,6
11.Съдържание на кислород, %		3,7	0,47	1,91	3,50	5,21
12.Съд. на кислородсъдържащи съединения, % v/v						
-Метанол		3,0	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
-Етанол		10,0	<0,1	3,8	7,2	10,0
-Изо-пропилов алкохол		12,0	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
-Изо-бутилов алкохол,		15,0	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
-Третичен-бутилов алкохол,		15,0	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
- Етери (5 или повече),		22,0	3,9	7,3	10,7	14,1
- Други кислородсъдържащи,		15,0	<0,1	<0,8	<1,7	<2,9
13.Групов въглеродороден състав, % v/v						
- алкени		18,0	12,1	11,0	10,3	8,5
- арени		35,0	29,6	27,8	26,1	25,1

Това беше и една основните цели при създаването на новите кислородни смеси, а именно да се получат стокови горива имащи изискваната детонационна стабилност. При това се оползотворява и значително количество нискооктанова фракция БАС, с 6%v/v повече спрямо бензин-етанолните смеси несъдържащи ЕД-2.

С увеличаването на количеството на биоетанола и ЕД-2 отначало парният натиск се повишава, но след това започва да намалява. Таково поведение на горивото е характерно при образуване на ацеотропни смеси (или групи от ацеотропни смеси), имащи много по-високо налягане на наситените пари, отколкото компонентите, които я образуват.

В останалите свойства на кислородните не се наблюдава съществена разлика между тях и базовия петролен бензин.

Пробите ОК-2 и ОК-3 напълно удовлетворяват изискванията на стандарта. Нещо повече, те удовлетворяват изискванията и на *Закона за енергията от възобновяеми източници*, регламентиращ исканото минимално количество биоетанол за 2015 и следващата 2016г.

В заключение може да се каже, че чрез етерифицирането на леката бензинова фракция от Каталтичен крекинг се създава възможност за създаването на нови кислородни смеси, които удовлетворяват изискванията както на *Наредба за изискванията за качеството на течните горива, условията, реда и начина за техния контрол, така и на Закона за енергията от възобновяеми източници* и могат да се използват като стокови бензини. Освен това поради високата детонационна стабилност на получените при етерификацията продукти се създава възможност при изготвянето на рецепти за стокови бензини да се включва по-голямо количество нискооктанова фракция.

III. ИЗВОДИ

1. Изследвана е възможността за почистване на бензинова фракция произведена в БПР от серни съединения и бензен чрез екстракция със селективни разтворители. Установени са факторите влияещи на селективната екстракция. Чрез селективна екстракция с фурфорол е постигнато почистване на бензиновата фракция БАС от серни съединения с 93% и на бензен с 33,3%.

2. Изследвани са бензин-етанолни смеси, съдържащи 5, 10 и 15 %v/v биоетанол, на два базови петролни бензина имащи различен компонентен и въгледороден състав и е установено влиянието на биоетанола върху физикохимичните им и експлоатационни свойства.

3. Доказано е, че добавянето на биоетанол към базовите петролни бензини изменя дестилационните им характеристики. Тази промяна е в целия интервал на кипене, но най-силно е изразена до 70 °C.

4. Установено е, влиянието на въгледородния състав на петролните компоненти върху понижението на температурата на кипене в тежката част на бензините. Доказано е, че по-високото съдържание на арени и алкени води до по-висока степен на понижение на температурата на кипене в тежката част на бензините, което е резултат от по-лесната им поляризация и образуването на ацеотропи между етанола и въгледородите

5. Доказано е, че добавянето на етанол към базовите петролни бензини изменя налягането на наситените им пари. Установено е, че изменението на парния натиск на смесите има максимум при 5 %v/v биоетанол. При по-високи концентрации на етанол налягането на наситените пари постепенно се понижава, което е резултат от образуването на ацеотропни смеси.

6. Установено е, че етанола повишава в по-голяма степен октановото число по изследователски метод, отколкото по моторен. При всички смеси съдържащи 5 %v/v етанол октановото число по изследователския метод се повишава с около 1 пункт. С повишаване на концентрацията на етанола над 5 %v/v влиянието върху детонационната стабилност е по-слабо.

7. Доказано е, че приемствеността на фракциите на реформата към етанола е различна. Етанолът не само повишава октановото число на определени фракции на реформата, но и подобрява разпределението на детонационната стабилност по фракции.

8. Резултатите от моторните изпитания показват, че биоетанола не влияе отрицателно върху нагарообразуването, но повишава смолистите отложения върху клапаните.

9. Доказано е, че бензин-етанолните смеси имат най-ниска фазова стабилност при съдържание на биоетанол 5% v/v.

10. Установено е, че въглеродородния състав на базовия петролен бензин е от съществено значение за фазовата стабилност на получените бензин-етанолни смеси. Смесите съдържащи по-голямо количество арени и алкени, имат по-висока фазова стабилност при едно и също количество етанол. Алкените и арените по лесно се поляризират и вероятно обрзуват асоциати с етанола вследствие на междумолекулни сили.

11. Постигнато е подобряване на фазовата стабилност на бензин-алкохолните смеси чрез използването на две добавки: нискомолекулни фенолни съединения (Rad-1), получени чрез деструкция на технически хидролизиран лигнин и съответните им етерифицирани производни (Rad-2). Установено е, че добавката Rad-2 показва по-висока ефективност. И двете добавки в по-голяма степен понижават $T_{\text{пом}}$ отколкото $T_{\text{разсл}}$.

12. Установено е и влиянието на въглеродородния състав на бензините върху ефективността на добавките. Доказано е, че при газохолите, съдържащи по-голямо количество крекинг безин и реформат, понижението на $T_{\text{пом}}$ и $T_{\text{разсл}}$ е по-голямо.

13. Проведено е модифициране на ЛБФКК с етанол в присъствие на зеолитен катализатор. Установено е, че при модифицирането 65-70% m/m от олефините се превръщат в етери.

14. Изследвани са три проби оксигенатни смеси, съдържащи различно количество биоетанол и добавка от модифицираната ЛБФКК (ЕД-2). Установено е, че с увеличаване на количеството на добавката, се повишава детонационната стабилност. При това се оползотворява с 6% v/v повече нискооктанова фракция БАС, спрямо бензин-етанолните смеси несъдържащи ЕД-2.

15. Доказано е, че оксигенатните смеси ОК-2 и ОК-3, приготвени по наши рецепти, напълно удовлетворяват изискванията на БДС EN 228-2013. Освен това те удовлетворяват изискванията и на *Закона за енергията от възобновяеми източници*, регламентиращ минимално количество биоетанол за 2015 и следващата 2016г.

**НАУЧНИТЕ ПУБЛИКАЦИИ И УЧАСТИЯ В НАУЧНИ
КОНФЕРЕНЦИИ
НА МАГ. ИНЖ. АНТОН ТОДОРОВ ПАЛИЧЕВ,
ВЪВ ВРЪЗКА С ДИСЕРТАЦИЯТА**

**I. Списания с импакт фактор, международни списания,
годишници, доклади в пълен текст:**

1. Паличев А., Ташева, Й., Петков, П. Изчисляване на коефициенти на избирателност на полярни разтворители при екстракция на бензин. *Годишник на университет „Проф. д-р Асен Златаров” - Бургас*, 2012 г., Том XLI, Книга 1, с. 102-106.

2. Паличев, А., Ташева, Й., Петков, П. Влияние на параметрите на екстракционния процес на бензинова фракция върху коефициентите на избирателност и групова избирателност, *Научни трудове на Русенския университет* – 2012, т. 51, серия 9.1, с. 123-126.

3. Palichev A., Tasheva, Y., Petkov, P. Comparative investigations of effectiveness of polar solvents at extraction of gasoline fraction, *Oxid. Commun.*, 2013, Vol. 36, № 4, с. 1195 - 1201

4. Паличев А., Ташева, Й., Петков, П. Изследвания на фазовата толерантност на различни бензин-алкохолни смеси, *Годишник на Университет „Проф. д-р Ас. Златаров” – Бургас*, 2013 г., Том XLII, Книга 1, с. 51-55.

5. Паличев А., Ташева, Й., Петков, П. Изследване влиянието на биоетанол върху свойствата на бензин-алкохолни смеси, *Научни трудове на Русенския Университет* – 2013 г., т. 52, серия 10.1, с. 168-171.

6. Tasheva Y., Palichev, A., Palichev, T., Petkov, P. The effect of bioethanol under exploration characteristics of gasoline-alcoholic blends, *Oxid. Commun.*, 2014 (submitted 3265_oxi)

7. Y.Tasheva, Y, Palichev, A, Petkov, P. New Investigations About Obtaining Of Ecological Gasoline By Alternative Method, *Petroleum&Coal*, 2015, (submitted PC-2014-199).

II. Участие в наши и международни конференции

1. Паличев, А., Ташева, Й., Петков, П. Съвременни тенденции при производство на автомобилни бензини. *Научна сесия “Химия и химични технологии – 2012”, Университет “Проф. Д-р Асен Златаров”* – Бургас, 31 януари 2012, Сборник резюмета, с. 15.

2. Паличев А., Ташева, Й., Петков, П. Възможности за производство на съвременни автомобилни бензини, *Научна сесия за студенти, докторанти и млади научни работници “Природни и технически науки”, Университет “Проф. Д-р Асен Златаров”* – Бургас, 25 януари 2013, Сборник резюмета, с. 24.

3. Palichev A., Y.Tasheva, The effect under exploration properties at use of low octane component for obtaining of contemporary gasoline, *South West University – Blagoevgrad*, 06-09 June 2013, p. 65.

4. Palichev A., Tasheva, Y. Effect of low octane components on some features of contemporary gasoline fuels, *Anniversary scientific conference with international participation*, 04-05.06.2013, UCTM-Sofia.

5. Palichev A., Tasheva, Y., Petkov, P. Etherification of bulgarian gasoline fraction, *The X International scientific conference for young researchers «Youth and Science», dedicated to the 80th anniversary of the Krasnoyarsk region*, 15-18.04.2014, Krasnoyarsk, Russia.

6. Tasheva Y., Petkov, Y., Palichev, A. Effect of a new additive under bulgarian gasoline-alcoholic blends, *23rd Congress of Chemists and Technologists of Macedonia with international participation*, 8-11.X.2014, Ohrid, Macedonia.

7. Tasheva, Y., Petkov, P., Palichev, A. A novel process for obtaining of anti-knock additive, *23rd Congress of Chemists and Technologists of Macedonia with international participation*, 8-11.X.2014, Ohrid, Macedonia.