



*Применение антидетонационных  
добавок в автомобильных бензинах*

**А.М.Данилов, В.Е.Емельянов**

**ОАО ВНИИ НП**

**Москва, 15 октября 2007 г.**

# *Краткий обзор антидетонаторов*

## Экстралин

Антидетонационные свойства открыты в 1919 г. С этого времени использовался как добавка к авиационным бензинам

Состав: N-метиланилин – до 90% об.,  
смесь анилина и N,N-диметиланилина – 10%

Вплоть до 1950-х годов в СССР добавлялся в авиационные бензины в количестве 4% об.

В США и Англии использовался его аналог – ксилидин (до 2% об.)

В 1960-е годы стал рассматриваться как добавка к автомобильным бензинам

# *Краткий обзор антидетонаторов*

## Тетраэтилсвинец (ТЭС)

Антидетонационные свойства открыты в 1921 г. в лаборатории фирмы General Motors Research Corp.

В феврале 1923 г. ТЭС поступил в продажу на АЗС США

В 1925 г. ТЭС запрещён к использованию Министерством здравоохранения США, но в 1926 г. запрет снят

В 1936 г. пущена первая в СССР установка по производству ТЭС в Усолье Сибирском, в 1938 г. – на заводе «Ока» (Дзержинск). Многотонажное производство для нужд фронта (Студебеккеры, получаемые по Ленд-лизу) начато в 1942 г. на заводе Ява.

В 1954 г. бензины с ТЭС разрешены к применению в народном хозяйстве с ограничением (кроме Москвы, столиц союзных республик, курортных зон и районов Крайнего Севера)

В 2002 г. применение ТЭС в России прекратилось, что было законодательно закреплено в 2003 г.

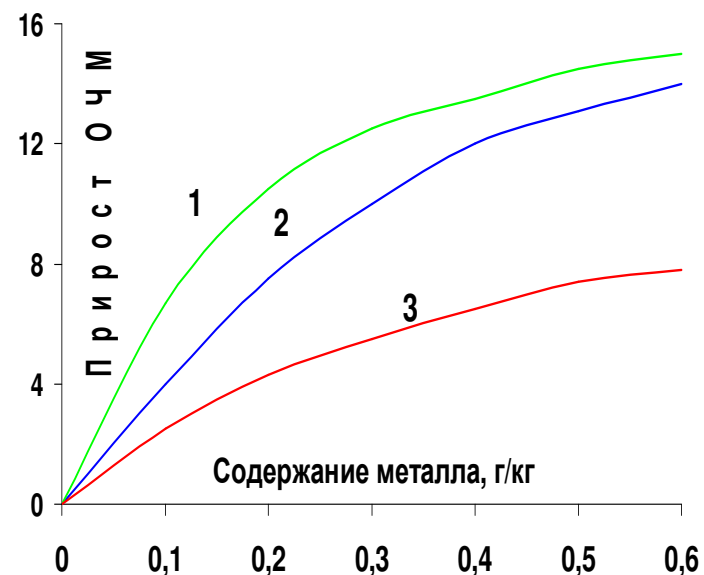
## *Краткий обзор антидетонаторов*

### Металлорганические производные железа и марганца

1950-е годы. Интенсивное исследование антидетонационных свойств металлоорганических соединений железа (ферроцен) и марганца (циклопентадиенильные производные)

Установлено, что эти соединения по эффективности не уступают к свинцу (рисунок), однако, образуют отложения и нагары на свечах и в камере сгорания. Выносителей для этих металлов подобрать не удалось

В настоящее время соединения Fe и Mn используются только в отдельных случаях. В Канаде и США нашла применение присадка Хайтек-3000 (на базе МЦТМ)



1 – марганец, 2 – железо, 3 - свинец

## *Краткий обзор антидетонаторов*

### Оксигенаты: спирты

Применялись в качестве топлив с самого начала двигателестроения

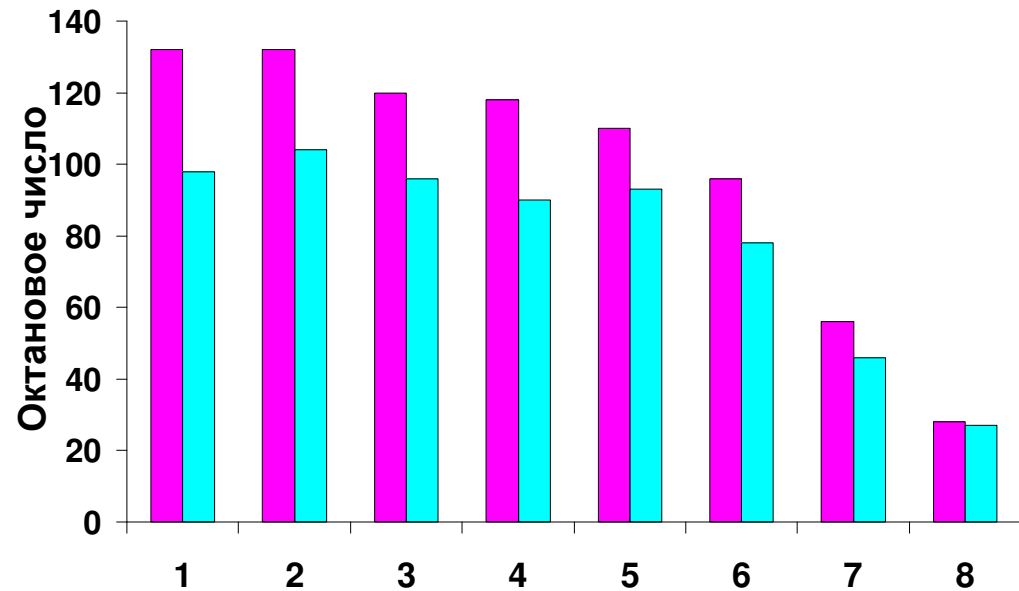
Основное достоинство: высокие октановые числа, особенно в зоне «октановой ямы», менее токсичный выхлоп, альтернативное нефти сырьё

Основные недостатки: ограниченная растворимость в бензине и вымываемость водой, меньшая теплота сгорания, повышенная коррозионная агрессивность

# Октановые числа смешения спиртов

(розовые прямоугольники - исследовательский метод;  
синие - моторный метод)

- 1 - метанол,
- 2 - этанол,
- 3 - изо-пропиловый спирт,
- 4 - втор-бутиловый спирт,
- 5 - амиловый спирт,
- 6 - гексиловый спирт,
- 7 - гептиловый спирт,
- 8 - нониловый спирт



## Сравнение свойств бензина и спиртов

<i>Показатели</i>	<i>Бензин</i>	<i>Метанол</i>	<i>Этанол</i>
Температура кипения, °С	35-200	65	78
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	740-760	795	789
Октановое число: моторный метод исследовательский метод	76-92 80-98	94 104-115	92 106
Теплота сгорания (низшая), МДж/л	30-33	15,7	21,2
Стехиометрическое количество воздуха для полного сгорания топлива, кг/кг	14-14,5	6,5	8,5
Давление насыщенных паров при 38 °С, кПа	67-93	32	16

## *Краткий обзор антидетонаторов*

**Оксигенаты:** эфиры спиртов (МТБЭ, ТАМЭ, ЭТБЭ, ДИПЭ, смесь эфиров – продуктов реакции метанола с олефинсодержащими газами нефтепереработки)

**Сочетают все достоинства спиртов с хорошей растворимостью в бензине и лучшей совместимостью с герметиками**

**Основные недостатки: меньшая теплота сгорания по сравнению с бензинами, склонность к образованию пероксидов, растворимость в воде выше ПДК. Это, в частности, послужило причиной запрета МТБЭ в США.**



## Сравнение свойств бензина и эфиров

<i>Показатели</i>	<i>Бензин</i>	<i>МТБЭ</i>	<i>ЭТБЭ</i>	<i>МТАЭ</i>
Температура кипения, °С	35-200	55	73	86
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	740-760	740	770	740
Октановое число: моторный метод	76-90	110	105	98
исследовательский метод	80-98	125	118	111
Теплота сгорания (низшая), МДж/л	30-33	26,04	26,75	27,90
Давление насыщенных паров при 38 °С, кПа	67-93	55,2	20,7	27,6

# Ассортимент альтернативных антидетонаторов в России

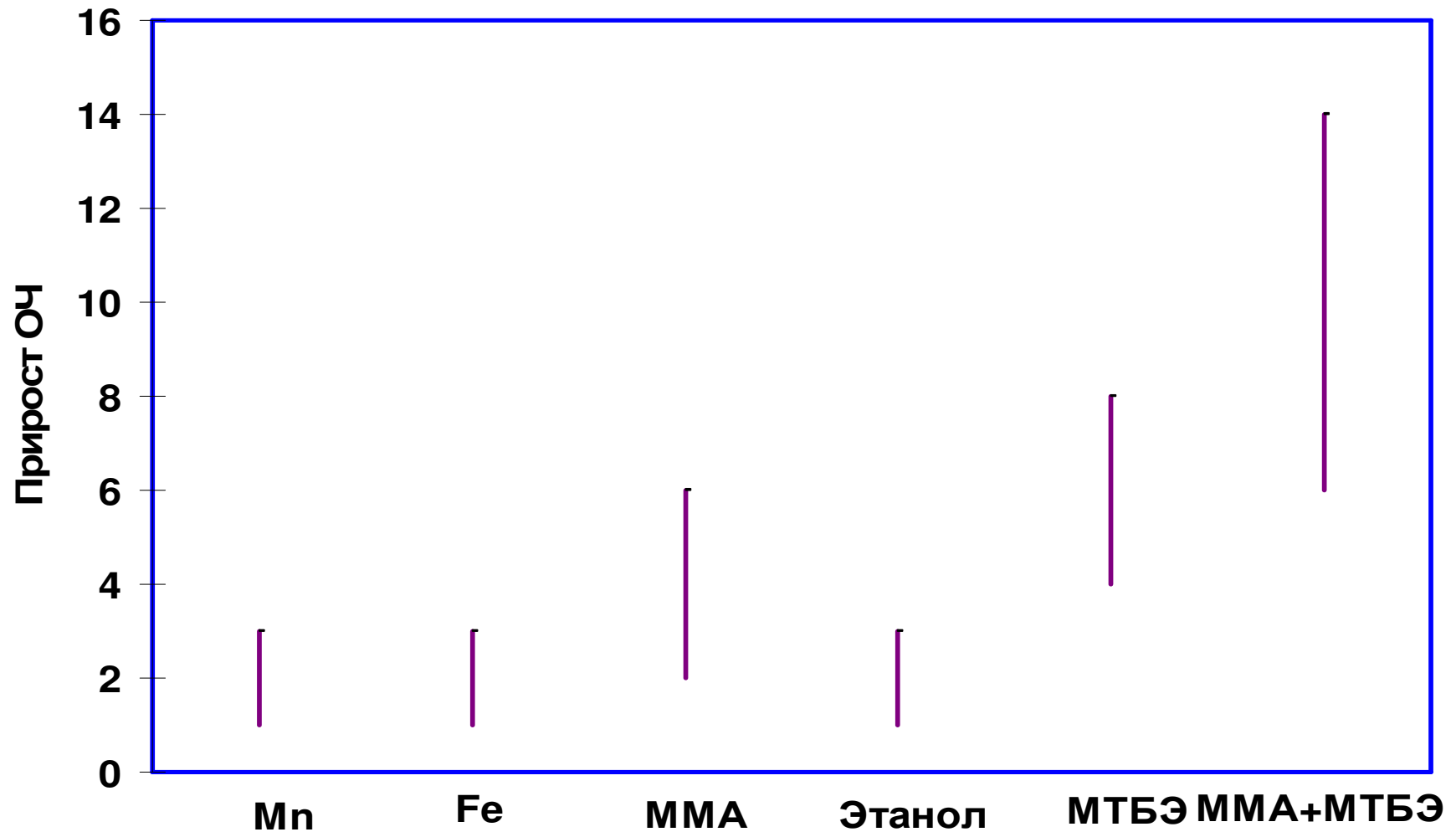
Присадки и добавки	Максимально допустимая концентрация в бензине, % мас.	Максимальный прирост ОЧ
<b>N-метиланилин (в основном – серия АДА)</b>	<b>1,3</b>	<b>6</b>
<b>Соединения железа (ферроцен и производные)</b>	<b>0,0018</b>	<b>4</b>
<b>Соединения марганца (МЦТМ)</b>	<b>0,0018</b>	<b>4</b>
<b>Оксигенаты</b>	<b>3 – метанол</b>	<b>2</b>
	<b>5 – этанол</b>	<b>3</b>
	<b>15 - МТБЭ</b>	<b>4</b>

# Совместимость антидетонаторов

(в некоторых случаях антидетонационный эффект разных добавок может быть просуммирован)

	Железо	Марганец	Амины	Оксигенаты
Железо		-	+	-
Марганец	-		+	0
Амины	+	+		+
Оксигенаты	-	0	+	

*Многие антидетонаторы хорошо совмещаются между собой. Это позволяет просуммировать положительный эффект и достичь следующих результатов:*

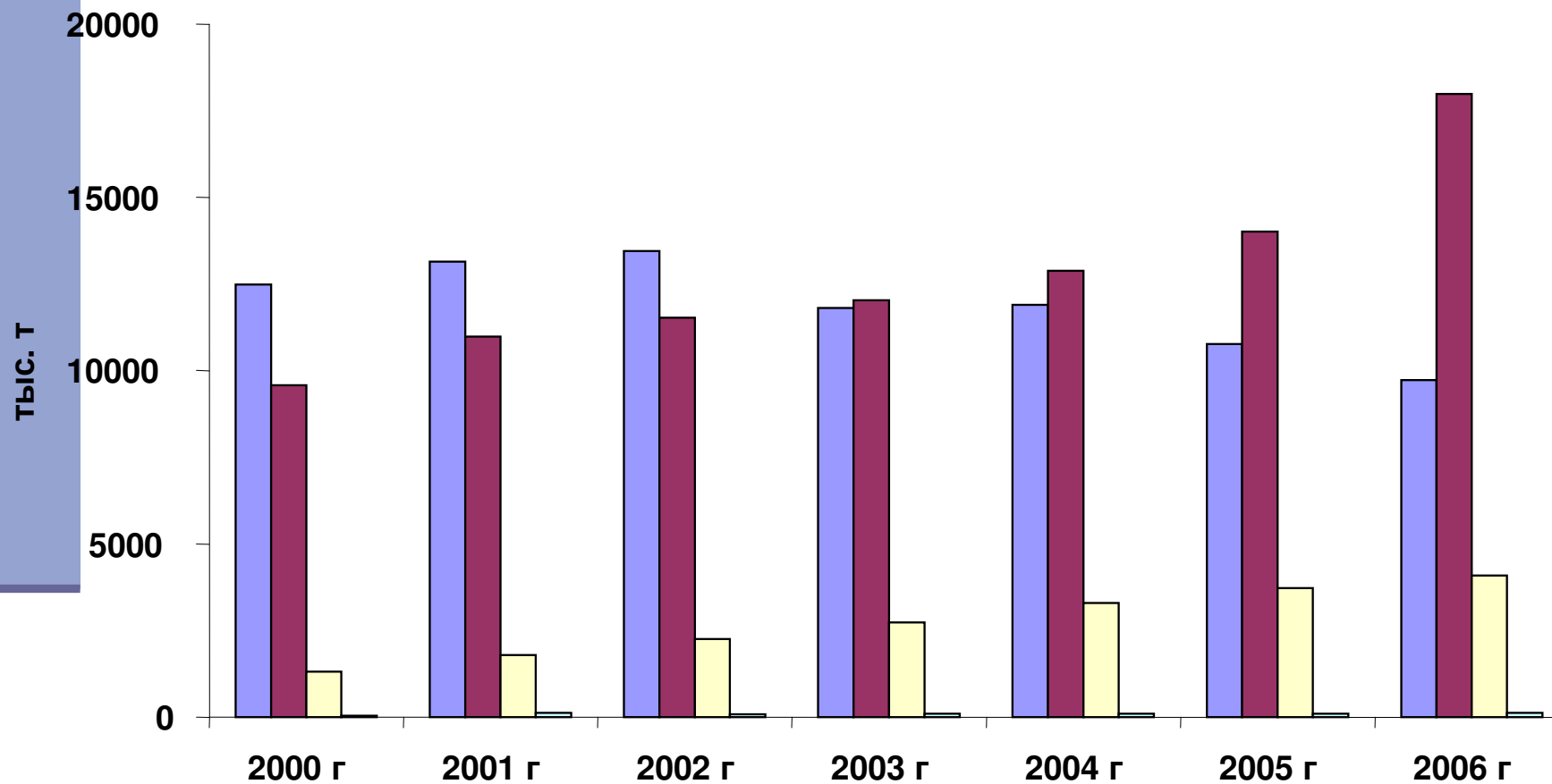


## **Добавки на основе N-метиланилина и оксигенатов**

<b>Добавка</b>	<b>Состав, %</b>	<b>Δ ОЧ при добавлении в смесь изооктан-гептан (при концентрации)</b>
<b>БВД</b>	<b>N-метиланилин – 65-70 МТБЭ – 30-35 Может содержать присадку Автомаг</b>	<b>6 (2,5 % об)</b>
<b>Каскад-3</b>	<b>N-метиланилин – 89-90 МТБЭ – 4-11 Может содержать соединения Mn и Fe</b>	<b>4,5 (1,45 % об)</b>

# Динамика производства бензинов с различным октановым числом в России

Последовательно: А-76 и АИ-80, А-92, АИ-95, АИ-98



## *Перспектива антидетонаторов*

- Разрешённая концентрация МТБЭ в высокооктановых бензинах – 15%.
  - Бензиновый фонд страны – около 30 млн. т/год. Однако, это не значит, что производство бензинов потребует 4,5 млн. т МТБЭ в год
  - За рубежом потребность в высокооктановых фракциях во многом удовлетворяется процессами нефтепереработки: позволяющими получать фракции с октановым числом:
    - каталитического крекинга – до 94 ед.
    - алкилирования – до 96 ед.
    - изомеризации – до 92.
- Аналогичные процессы начинают внедряться в России
- Однако ясно, что октановые числа на уровне 95-98 таким путём достигнуты быть не могут. Поэтому необходимо введение в бензин либо оксигенатов, либо присадок на основе N-метиланилина (ММА)
  - Перспективным является сочетание МТБЭ и ММА, позволяющее просуммировать эффект обеих добавок

## *Оценка потребности в антидетонаторах*

- **Расчёт – на 30 млн. т бензина в год с октановым числом 98 ед.**
- **В отдалённой перспективе процессы нефтепереработки обеспечат выработку бензиновых фракций со средним ОЧ = 92 ед.**
- **Недобор составит около 6 ед.**
- **Он может быть скомпенсирован, например, добавкой смеси 10% МТБЭ (на бензин) и 1% ММА.**
- **Исходя из этого потребность в добавках составит:**
  - **МТБЭ – 3 млн. т/год**
  - **ММА – 300 тыс. т/год.**



# *Выводы*

- Производство неэтилированных бензинов в России в обозримой перспективе невозможно без использования альтернативных антидетонаторов
- Наиболее оптимальным является введение в бензины композиций N-метиланилина с МТБЭ типа БВД и Каскад-3, позволяющее достичь повышения ОЧ на 6 и более ед. при сохранении уровня качества топлива
- Перспективная потребность в альтернативных антидетонаторах по N-метиланилину оценивается в 300 тыс. т/год, по МТБЭ – 3 млн. т/год
- По мере развития процессов нефтепереработки (алкилирования, изомеризации, каталитического крекинга), потребность в антидетонационных добавках будет сокращаться, но без оксигенатов выработка высокооктановых бензинов проблематична.

***Спасибо за внимание!***

**Контакты:**

**Данилов Александр Михайлович  
Емельянов Вячеслав Евгеньевич**

**ОАО ВНИИ НП**

**111116, Москва, Авиамоторная, 6**

**тел./факс: (495) 361-1285, 361-1016, 261-0928;**

**[http: // www.vniinp.ru](http://www.vniinp.ru)**

**e-mail: [dafi\\_pris@mail.ru](mailto:dafi_pris@mail.ru)**