

УДК 665.7.038.3.095.14

СИНТЕЗ ВЫСОКООКТАНОВЫХ ДОБАВОК К АВТОМОБИЛЬНЫМ БЕНЗИНАМ НА ОСНОВЕ СПИРТОВ C₁–C₂ И БУТАН-ДИВИНИЛЬНОЙ ФРАКЦИИ ПИРОЛИЗА

© 2016 г. С. Г. Юнусов

Институт Нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку

E-mail: sahib.yunusov1959@gmail.com

Поступила в редакцию 25.06.2015 г.

Исследовано совместное алкилирование суммы изобутиленов и бутан-дивинильной фракции пиролиза со спиртами C₁–C₂. Изучен состав продуктов алкилирования. Показано, что они могут использоваться в качестве высокооктановых компонентов автомобильных бензинов наряду с МТБЭ, ТАМЕ и другими оксигенатами.

Ключевые слова: оксигенаты, МТБЭ, ЭТБЭ, бутан-дивинильная фракция, автомобильные бензины.

DOI: 10.7868/S002824211605021X

В настоящее время в связи с загрязнением окружающей среды ужесточаются требования к автомобильным бензинам по содержанию серы (не более 10 млн⁻¹), бензола (не более 1 об. %) и суммарной ароматики (не более 35 об. %). Обязательно также введение в состав бензинов оксигенатов, применение которых увеличивает полноту сгорания топлив, уменьшает токсичность выхлопных газов и позволяет увеличить ресурсы моторных топлив за счет сырья не нефтяного происхождения [1–3].

В качестве оксигенатов наиболее распространены алифатические спирты C₁–C₂ и простые эфиры. Однако смесь бензинов со спиртами отличается низкой фазовой стабильностью и необходимостью введения в их состав стабилизаторов, что приводит к повышенному расходу бензино-спиртовой смеси. Наиболее эффективно использование в качестве топливных оксигенатов простых эфиров [4].

Сырьем для получения эфиров являются спирты, чистый изобутилен или изобутиленсодержащие фракции. С целью расширения ресурсов для производства оксигенатов использовалась также бутан-дивинильная фракция (БДФ) пиролиза, содержащая углеводороды с сопряженной двойной связью (дивинил), отличающихся значительной реакционной способностью, что позволит получить значительное количество высокооктановых кислородсодержащих добавок к автомобильным бензинам [5–7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья для получения оксигенатов использована бутан-дивинильная фракция пиролиза (табл. 1) и спирты C₁–C₂.

Суммарное содержание бутиленов во фракции составляет 52.11%, дивинила – 28.32%.

Исследования проведены на лабораторной установке проточного типа со стационарным слоем цеолитсодержащего катализатора (Цеокар-2) производительностью 250 г/ч в интервале температур 80–130°C, в жидкой фазе при давлении 2–3 МПа, скорости подачи сырья $V_{об} = 1.0 \text{ ч}^{-1}$.

Анализ продуктов реакции проводили на хроматографе “Цвет-500” с пламенно-ионизационным детектором, колонка 2000 × 3 мм, фаза – по-

Таблица 1. Химический состав бутан-дивинильной фракции пиролиза

Компоненты, мас. %	Показатели
ΣC ₂	0.03
C ₃ H ₈	0.21
C ₃ H ₆	0.51
n-C ₄ H ₁₀	14.76
i-C ₄ H ₁₀	4.06
(α + i)-C ₄ H ₈	38.46
β _{уис} C ₄ H ₈	5.32
β _{мп} C ₄ H ₈	8.33
C ₄ H ₆	28.32

Таблица 2. Синтез высокооктановой добавки на базе метанола и бутан-дивинильной фракции пиролиза

Показатели	$V = 1.0 \text{ ч}^{-1}$											
	$P = 2.0 \text{ МПа}$				$P = 2.5 \text{ МПа}$				$P = 3.0 \text{ МПа}$			
	80°C	100°C	120°C	130°C	80°C	100°C	120°C	130°C	80°C	100°C	120°C	130°C
1. Выход катализата, мас. %	45.7	50.8	52.6	51.0	45.0	49.0	54.9	53.9	50.6	54.0	55.7	54.5
в том числе:												
ΣC_4	8.3	7.1	5.3	4.7	8.6	7.3	4.7	4.3	10.2	5.9	3.7	3.5
Метанол	10.7	9.8	5.8	4.4	8.9	7.0	3.5	3.0	8.3	6.2	2.6	2.7
МТБЭ	13.7	16.3	22.5	20.6	14.1	17.5	24.6	23.0	16.4	19.6	26.3	24.3
1,3-Диметоксибутан	6.7	11.4	12.9	14.8	6.9	11.3	16.2	16.7	8.4	16.0	17.2	17.8
<i>трет</i> -Бутиловый спирт	2.9	3.5	3.9	4.7	2.2	2.8	3.3	4.8	2.3	2.6	2.9	3.8
Диизобутилен	1.9	1.1	0.8	0.6	2.7	1.4	1.0	0.8	3.0	1.8	1.3	0.9
2-Метоксиэтилциклогексен	1.5	1.6	1.4	1.2	1.6	1.7	1.6	1.3	2.0	1.9	1.7	1.5
2. Выход непрореагировавшего газа, мас. %	52.6	47.4	45.6	47.3	52.0	49.0	43.1	44.1	47.4	43.9	42.1	43.0
3. Выход кокса	0.5	0.5	0.6	0.7	0.6	0.6	0.7	0.8	0.8	0.9	1.0	1.3
4. Потери	1.2	1.3	1.2	1.0	2.4	1.4	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

лиэтиленгликольсукцинат на хромосорбе (5%), газ-носитель – азот.

Для идентификации кислородсодержащих соединений, получаемых в процессе взаимодействия спиртов с бутан-дивинильной фракции пиролиза, применены методы ПМР и ¹³С ЯМР-спектроскопии.

Октановые числа бензинов определены модельными испытаниями на установке УИТ-65.

В качестве спиртов использовали метанол и этанол (х. ч.).

Результаты синтеза оксигенатов на основе метанола и БДФ пиролиза представлены в табл. 2, из которой следует, что с повышением давления от 2.0 до 3.0 МПа при постоянной температуре и объемной скорости подачи сырья увеличивается выход катализата – высокооктановой добавки, в том числе содержание в нем метил-*трет*-бутилового эфира и 1,3-диметоксибутана. Количество непрореагировавшего газа составляет 43.0–47.4%. Повышение температуры от 80°C до 120°C приводит к увеличению выхода катализата и кокса. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению выхода катализата и повышению выхода кокса.

Оптимальными условиями процесса являются: давление 3.0 МПа, температура – 120°C, массовая скорость подачи сырья – 1.0 ч⁻¹, при которых выход добавки достигает 55.7 мас. %. Основные продукты реакции – метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ) – 26.3% и 1,3- диметоксибутан – 17.2%.

Побочными продуктами реакции являются диизобутилен, *трет*-бутиловый спирт и 4-винилциклогексен – продукт димеризации дивинила, а также 2-метоксиэтилциклогексен. Количество непрореагировавшего метанола составляет 2.6%.

Данные хроматографического анализа продуктов реакции подтверждены методами ПМР и ¹³С ЯМР-спектроскопии. Основным продуктом реакции является МТБЭ, сигналы которого расположены следующим образом. Протоны метильных групп при третичном атоме углерода наблюдаются при $\delta = 1.10$ м.д., а химический сдвиг CH_3 -групп, связанный с кислородом, при $\delta = 3.0 + 3.25$ м.д.

Кроме резонансных сигналов МТБЭ в составе добавки проявляются также сигналы протонов в области химических сдвигов $\delta = 4.8 + 5.2$ м.д. и $\delta = 6.05 + 6.6$ м.д., которые можно отнести к группе $\text{CH}_2=\text{CH}-$. В области $\delta = 0.8-0.95$ м.д. имеется слабый сигнал от CH_3 -группы, связанный с CH_2 -группой, а при $\delta = 1.4-1.7$ м.д. сигнал от CH_3 -группы, связанный с углеродом при двойной связи.

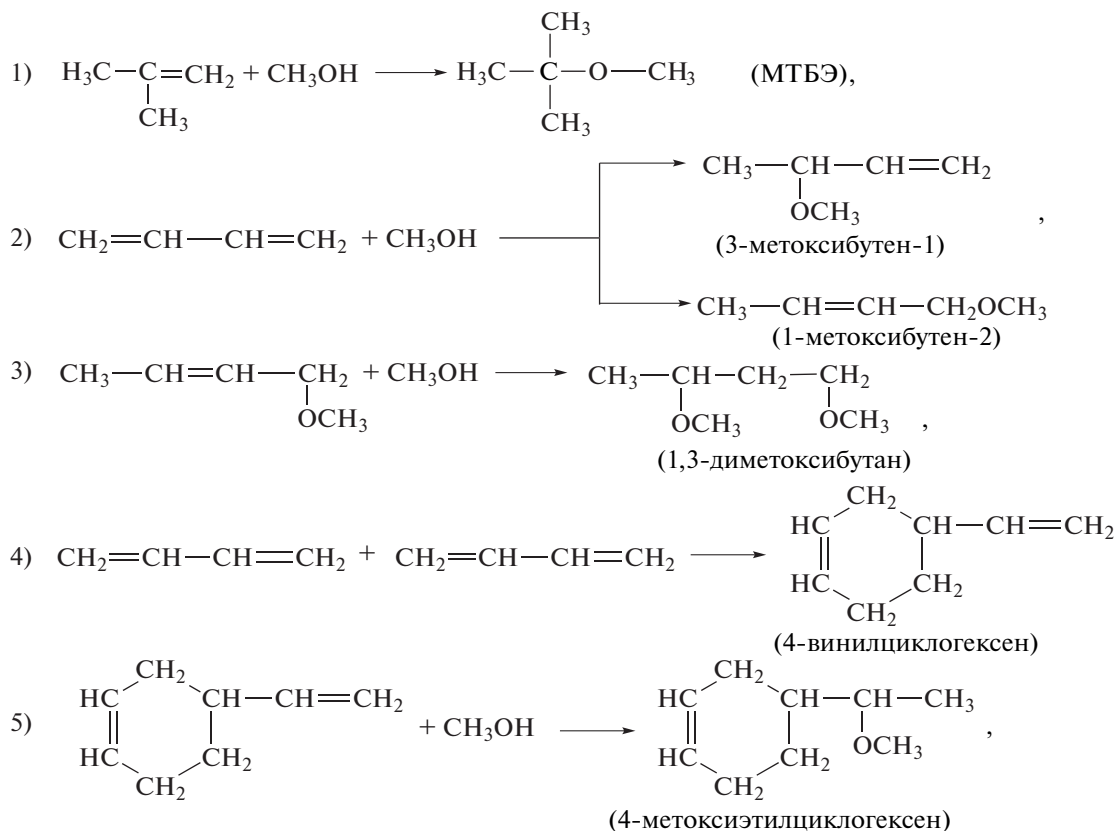
В спектрах ПМР и ¹³С ЯМР присутствуют два пика рядом с МТБЭ, для идентификации которых полученная высокооктановая добавка подвергалась неоднократной отмывки водой от спиртов, после чего в спектре ¹³С ЯМР проявились пять резонансных сигналов, из которых три соответствуют строению молекулы МТБЭ, а два других сигнала при $\delta = 113.6$ м.д. и 134.6 м.д. можно отнести к поглощению олефиновых групп, где видны сигналы $(\text{CH}_3)_3$ -групп при $\delta = 1.1$ м.д.

и $-\text{O}-\text{CH}_3$ -групп при $\delta = 3.05$ м.д. Кроме того, в области $\delta = 4.5-6.4$ м.д. обнаруживаются сигналы протонов сопряженных двойных связей.

В области химических сдвигов $\delta = 1.5-2.6$ м.д. и $\delta = 1.8-2.2$ м.д. появились дополнительные сигналы, которые могут быть отнесены к протонам CH_3 - и CH_2 -групп при двойной связи. Имеется также очень слабый сигнал $\delta = 0.9$ м.д., который

можно отнести к CH_3 группам, связанным с метиленовой группой.

Исходя из данных табл. 2 и ПМР и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, предположительный химизм процесса взаимодействия бутан-дивинильной фракции пиролиза с метанолом можно представить следующим образом:



Для определения антидетонационных свойств синтезированной добавки составляли смеси на основе бензинов каталитического крекинга и прямой гонки. Октановое число бензина каталитического крекинга и прямой гонки при введении 10 мас. % высокооктановой добавки увеличивается до 84 и 70 пунктов по М.М., т. е. ОЧ повышается на 3–4 и 12–14 п. соответственно. Значительное увеличение ОЧ бензина прямой гонки по сравнению с бензином каталитического крекинга при введении добавки объясняется лучшей приемистостью низкокачественного прямогонного бензина к антидетонаторам.

Проведены также исследования по жидкофазному синтезу эфиров на базе этанола и бутан-дивинильной фракции пиролиза в интервале температур $80-130^\circ\text{C}$ и давлении $1.0-3.0$ МПа, $V = 1.0$ ч $^{-1}$, результаты которых сведены в табл. 3.

Как видно, в случае использования этанола сохраняются идентичные закономерности, но выход и октановое число синтезированной добавки в случае использования этанола выше.

Оптимальными условиями процесса являются: температура 120°C , давление 3.0 МПа и массовая скорость подачи сырья 1.0 ч $^{-1}$. Выход добавки при этом достигает 57.7 мас. %, в т.ч. этил-*трет*-бутилового эфира (ЭТБЭ) – основного продукта реакции – 30.09 мас. %, 1,3-диэтоксидбутана – 15.22 мас. %.

Химизм процесса с использованием этанола аналогичен химизму при использовании метанола. Полученный катализат легко смешивается с бензинами первичного и вторичного происхождения без расслаивания.

При проведении процесса при более низкой температуре (80°C) наблюдается высокий выход

Таблица 3. Синтез высокооктановой добавки на базе этанола и бутан-дивинильной фракции пиролиза

Показатели	$V = 1.0 \text{ ч}^{-1}$								
	$P = 1.0 \text{ МПа}$	$P = 2.5 \text{ МПа}$				$P = 3.0 \text{ МПа}$			
	120°C	80°C	100°C	120°C	130°C	80°C	100°C	120°C	130°C
1. Выход катализата, мас. %	52.0	49.1	49.9	56.8	56.0	51.8	52.3	57.7	57.1
В том числе:									
ΣC_4	8.5	11.0	9.98	6.48	5.43	11.14	9.47	4.92	5.65
Этанол	7.1	15.9	8.73	1.87	1.68	14.73	5.86	2.79	1.68
ЭТБЭ	20.0	12.03	15.18	28.8	27.5	16.75	18.98	30.09	27.12
1,3-диэтоксидбутан	12.0	6.14	12.64	15.05	14.45	5.76	14.49	15.22	15.48
<i>трет</i> -Бутиловый спирт	4.0	1.91	2.0	3.69	6.1	1.79	1.98	3.64	6.25
Диизобутилен	0.4	1.52	0.87	0.61	0.6	0.83	0.82	0.53	0.52
2-Этоксидэтилцикло-гексен	—	0.6	0.5	0.3	0.24	0.8	0.7	0.51	0.4
2. Выход непрореагировавшего газа, мас. %	46.0	48.6	48.1	41.4	41.9	47.0	45.6	40.3	40.8
3. Выход кокса	0.6	0.6	0.6	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.9
4. Потери	1.4	1.5	1.4	1.1	1.3	0.5	1.4	1.2	1.2

непрореагировавшего газа (47–48.8%) и соответственно низкий выход катализата (49.1–51.8%) и этилтретичнобутилового эфира (12.03–16.75%). При этом в составе катализата остается до 14.73–15.9 мас. % непрореагировавшего этанола.

Октановое число бензина каталитического крекинга и прямой гонки при введении в их состав 10 мас. % добавки на базе этанола достигает 86 и 72 п. по М.М. соответственно.

Таким образом, проведен жидкофазный синтез кислородсодержащих добавок на базе бутан-дивинильной фракции пиролиза и спиртов C_1-C_2 при температуре 80–120°C и давлении 1–3 МПа. Полученные высокооктановые добавки наряду с эфирами МТБЭ, ЭТБЭ содержат другие кислородсодержащие соединения 1,3-диметокси- и 1,3-диэтоксидбутаны, 2-метокси- и 2-этоксидциклогексены.

Введение вышеуказанных добавок к товарным бензинам позволит значительно повысить октановую характеристику топлив, уменьшить токсичность выхлопных газов, а также улучшить

экологическую характеристику за счет уменьшения доли ароматических углеводородов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Капустин В.М., Карпов С.А., Царев А.В.* Оксигенаты в автомобильных бензинах. М.: Колос, 2011. 14 с.
2. *Карпов С.А.* Этанол как высокооктановый экологически чистый компонент автомобильных топлив, современные аспекты применения // *Химия и технология топлив и масел.* 2007. № 5. С. 3.
3. *Карпов С.А., Сайдахмедов С.И., Кунашев Л.Х., Капустин В.М.* // *Химия и технология топлив и масел.* 2008. № 6. С. 23.
4. *Рассказчикова Т.В., Капустин В.М., Карпов С.А.* // *Химия и технология топлив и масел.* 2004. № 4. С. 7.
5. *Гусейнова А.Д., Мамедова Т.А., Юнусов С.Г., Гусейнова И.С.* // *Процессы нефтехимии и нефтепереработки.* 2005. № 2. С. 52
6. *Мирзоева Л.М., Юнусов С.Г., Мирзабекова В.Х., Халафова И.А.* // *Экоэнергетика.* 2012. № 4. С. 15,
7. *Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Юнусов С.Г., Гусейнова И.С., Абдулова Ш.Н., Талыбова Х.И.* // *Химия технология топлив и масел.* 2013. № 5. С. 17,