

АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

На правах рукописи

**РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АВТОМО-
БИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ ЕВРО-4, ЕВРО-5 С ИСПОЛЬЗО-
ВАНИЕМ СИНТЕЗИРОВАННЫХ КИСЛОРОДСОДЕР-
ЖАЩИХ ДОБАВОК**

Специальность: 2314.01 – Нефтехимия

Отрасль науки: Технические науки

Соискатель: **Сахиб Гаджи оглы Юнусов**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора наук


Баку – 2021

Диссертационная работа выполнена в лаборатории «Автомобильные бензины» Института Нефтехимических процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана

Научные консультанты: доктор технических наук, академик
Рустамов Муса Исмайыл оглы
доктор технических наук, профессор
Гусейнова Азада Джабрайыл гызы


Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент
Гусейнова Галина Анатольевна
доктор технических наук, профессор
Джавадова Хагигат Алишраф гызы
доктор технических наук, профессор
Гасанов Алекпер Агасаф оглы
доктор технических наук
Исмайлов Фахреддин Саттар оглы

Диссертационный совет ED 1.17 Высшей Аттестационной Комиссии при Президенте Азербайджанской Республики, действующий на базе Института Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана

Председатель диссертационного совета: д.х.н., академик

Аббасов Вагиф Магеррам оглы

Ученый секретарь диссертационного совета: д.ф.т.н., доцент

Агамалиев Заур Забил оглы

Председатель научного семинара: д.т.н., профессор

Алиева Лейлуфер Имран гызы

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из главных задач нефтеперерабатывающей промышленности является получение экологически чистых автомобильных бензинов, соответствующих стандартам Евро-4, Евро-5, а также увеличение их ресурсов в связи с резким повышением спроса на моторные топлива и проблемами загрязнения окружающей среды.

Решение этих проблем возможно путем создания альтернативных топлив, содержащих кислородсодержащие соединения (оксигенаты), среди которых особое место занимают простые эфиры и низкомолекулярные алифатические спирты, которые можно синтезировать практически из любого углеводородного сырья – природного газа, угля и т.д.

Использование оксигенатов в составе углеводородных топлив повышает экономичность работы двигателя и уменьшает токсичность отработанных газов. Однако смесь бензинов со спиртами отличается низкой фазовой стабильностью и необходимостью введения в их состав стабилизаторов, что приводит к повышенному расходу топлива из-за пониженной теплоты сгорания.

Более экономично использовать в качестве оксигенатов к автомобильным бензинам добавки в виде низкомолекулярных высокооктановых простых эфиров – метилтретбутилового (МТБЭ), метилтретамилового (МТАЭ), этилтретбутилового (ЭТБЭ), изопропилтретбутилового (изо-ПТБЭ), диметилового и диэтилового эфиров, которые снижают температуру холодного запуска автомобиля, и экономия бензина при этом достигает 6-7 %. Это объясняется более равномерным распределением детонационной стойкости по фракциям и повышением дорожного октанового числа бензина. Кроме того, при смешивании эфиров с бензинами не наблюдается расслоение фаз, не образуются токсичные продукты, не требуется значительная модификация двигателя.

Использование вышеуказанных эфиров в составе бензина

позволяет получить высокооктановый бензин перспективного качества с октановым числом не менее 85 п. по моторному методу и 95 п. по исследовательскому методу на базе бензинов каталитического крекинга и риформинга мягкого режима, что позволит уменьшать содержание ароматических углеводородов, особенно бензола, и увеличить выход бензина, т.е. даст возможность расширить объём выработки автомобильных бензинов.

В настоящее время вышеуказанные эфиры получают на базе изобутилена и ББФ каталитического крекинга и метанола в присутствии кислотных ионообменных смол, в основном марки Амберлит-15, которые отличаются термической нестабильностью, не регенерируемостью, выщелачиванием кислот с поверхности катализатора, высоким отношением изобутилен : метанол, что приводит к необходимости рециркуляции непрореагировавших компонентов.

При использовании цеолитсодержащих катализаторов в данном процессе вышеуказанные недостатки отсутствуют. Кроме того, использование в процессе синтеза оксигенатов углеводородов с сопряженной двойной связью(диенов), отличающихся значительной реакционной способностью по сравнению с углеводородами, содержащими одну двойную связь (алкенов), и обладающих характерными способностями в реакциях присоединения из-за взаимного влияния ненасыщенных углеродных атомов в сопряженных системах позволит получить новые высокооктановые эфиры – добавки к автомобильным бензинам.

В свете сказанного весьма актуальна проблема улучшения экономических показателей процесса получения высокооктановых кислородосодержащих добавок к автомобильным бензинам путем использования бутан-бутиленовой фракции каталитического крекинга и бутан-дивинильной фракций пиролиза и одноатомных спиртов C_1-C_3 и их смесей с использованием промышленных цеолитсодержащих катализаторов Цеокар-2 и Цеокар-600, легко подвергающихся регенерации.

Объектом и предметом исследования является приготов-

ление компаундов автомобильных бензинов Евро-4 и Евро-5 с использованием обогащенных бензиновых компонентов и синтезированных кислородсодержащих добавок.

Целью работы является расширение ресурсов сырьевой базы для производства высокооктановых добавок к автомобильным бензинам путем вовлечения в этот процесс бутан-бутиленовой фракции процесса каталитического крекинга и бутан-дивинильной фракций процесса пиролиза и одноатомных спиртов C_1 - C_3 и их смесей, разработка рецептуры товарных бензинов, соответствующих экологическим стандартам Евро-4, Евро-5 с использованием синтезированных оксигенатов.

Методы исследования. При выполнении работы были использованы следующие методы: химический (качественное определение показателей бензинового топлива в соответствии с ГОСТ и ASTM), спектральный (ИК-, ЯМР-), рентгенофазовый (RF, DTA).

Основные положения, представляемые на защиту:

– Разработан процесс получения автомобильных бензинов, отвечающих экологическим стандартам Евро-4 и Евро-5;

– выбраны эффективные катализаторы для процесса синтеза высокооктановых добавок (оксигенатов) к автомобильным бензинам;

– вовлечена бутан-дивинильная фракция пиролиза в процесс синтеза оксигенатов с целью расширения сырьевых ресурсов;

– выбраны оптимальные условия процесса алкоксиалкилирования технического изобутилена, бутан-бутиленовой фракции каталитического крекинга и бутан-дивинильной фракции пиролиза с насыщенными одноатомными спиртами C_1 - C_3 для получения высокооктановых добавок;

– улучшены качества компонентов товарного бензина – бензинов каталитического крекинга, риформинга, прямогонного и коксования;

– разработаны рецептуры товарных бензинов, соответствующих экологическим стандартам Евро-4 и Евро-5, на основе компонентов бензинов и синтезированных оксигенатов.

Научная новизна работы заключается:

- впервые показана возможность вовлечения бутандивинильной фракций пиролиза в процесс получения высокооктановой добавки к автомобильным бензинам алкоксиалкилированием с одноатомными спиртами C_1-C_3 , что позволит увеличить её выход (на 3,0-5,2 %), а октановое число (на 8-10 п.) по сравнению с вовлечением в процесс бутан-бутиленовой фракции каталитического крекинга;
- изучено влияние молекулярной массы спирта на октановое число добавки от процесса алкоксиалкилирования бутан-бутиленовой фракцией каталитического крекинга и бутандивинильной фракции пиролиза со спиртами C_1-C_3 ;
- изучено влияние условий процесса алкоксиалкилирования бутан-бутиленовой и бутан-дивинильной фракций с одноатомными спиртами C_1-C_3 на выход и качество высокооктановой добавки;
- установлена возможность значительного повышения октанового числа добавки за счет вовлечения в процесс алкоксиалкилирования бутан-дивинильной фракции пиролиза со смесью спиртов C_1-C_3 ;
- изучена приемистость высокооктановых добавок, получаемых в процессе алкоксиалкилирования бутан-бутиленовой и бутан-дивинильной фракций с одноатомными спиртами C_1-C_3 , к бензинам прямой гонки и каталитического крекинга;
- установлена возможность расширения сырьевых ресурсов для получения высокооктановых добавок к автомобильным бензинам за счет использования смеси спиртов C_1-C_3 и бутан-бутиленовой фракции каталитического крекинга и бутандивинильной фракции процесса пиролиза.
- изучен процесс алкоксиалкилирования узких фракций БКК, БК и БР с одноатомными спиртами.

Практическая ценность. Полученные в диссертационной работе результаты могут лечь в основу промышленного процесса получения высокооктановых кислородсодержащих добавок, что позволит расширить сырьевые ресурсы и повысить октано-

вое число автомобильных бензинов за счет вовлечения в процесс алкоксиалкилирования спиртов C₁-C₃ и бутан-бутиленовой и бутан-дивинильной фракций от процессов каталитического крекинга и пиролиза. Введение полученных оксигенатов в количестве 10-15 % позволит улучшить экологические характеристики бензиновых фракций и получить на их основе товарные автомобильные бензины марок А-93 и А-95, соответствующие экологическим стандартам Евро-4, Евро-5.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 40 научных трудов, в том числе 26 статей и 14 тезисов.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и доложены на следующих конференциях, симпозиумах и совещаниях: IX конференции молодых ученых по нефтехимии 100-летию со дня рождения академика Х.М. Миначева, г. Звенигород, 7-10 октябрь, 2008; VII Бакинская Международная Мамедалиевская нефтехимическая конференция по нефтехимии, посвященной 80-летию Института нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку, 29 сентябрь-2 октябрь 2009; Докл. симпозиум «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки», Баку, 28-30 сентября 2010; Akademik Ə.M. Quliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı 14 iyun, 2012; VIII Бакинская международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, 3-6 октября, 2012; 1st International Chemistry and Chemical Engineering Conference, Baku, Azerbaijan, 17-21 April, 2013; Материалы республиканской научно-практической конференции, посвященной 100-летию академика С.Д. Мехтиева, Баку, II том, 2014; IX Бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии 4-5 октября 2016, Баку; Международная научно-техническая конференция «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященная 100-летию юбилею академика Б.К. Зейналова, Баку, 29-30 июня 2017; Akademik Vahab Əliyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş “Neft emalı və neft kimyasının innovativ inkişaf perspektivləri” adlı Beynəlxalq elmi-

praktiki konfrans, 9-10 oktyabr 2018, Bakı; Международная научная конференция «Актуальные проблемы современной химии», посвященная 90-летию Института нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева, 02-04 октября 2019, Баку.

Место проведения диссертационной работы. Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИНХП НАН Азербайджана (№ гос. регистрации 0106 Az 00012).

Личное участие автора. Автором обозначены основные цели исследования и задачи для их достижения, определены направления исследований, проведена обработка, систематизация и обсуждение результатов. Автор также принимал непосредственное участие в постановке и проведении лабораторных и опытно-промышленных испытаний.

Структура и объём работы. Диссертационная работа изложена на 336 страницах, состоит из введения, VII глав, включающих 130 таблиц, 14 рисунков, 13 графиков, списка литературы, состоящего из 319 наименований и составляет 352575 знаков (без таблиц, рисунков, графиков и списка литературы) (введение – 18973 знаков, 1 глава – 89239 знаков, 2 глава – 13971 знаков, 3 глава – 22760 знаков, 4 глава – 32686 знаков, 5 глава – 67905 знаков, 6 глава – 53615 знаков, 7 глава – 52280 знаков).

Во введении обоснована актуальность проблемы получения высокооктановых автомобильных бензинов с вовлечением в их состав кислородсодержащих соединений на базе одноатомных спиртов C_1 - C_3 и ББФ КК и БДФ пиролиза, сформулированы цель и задачи исследования, представлена научная новизна и практическая ценность полученных в диссертации результатов.

В первой главе представлен обзор научной и патентной литературы, отражающий современное состояние производства оксигенизированных автомобильных бензинов, основные тенденции в области получения кислородсодержащих соединений в связи с новыми требованиями, предъявляемыми к качеству, производству и применению альтернативных моторных топлив.

На основании анализа представленных литературных данных

обозначены цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе описана методика проведения экспериментов и анализа исходного сырья и продуктов реакции. Приведено описание схем установок, применявшихся в ходе лабораторных исследований, характеристика сырья – ББФ КК и БДФ пиролиза, фазовые составы используемых катализаторов, а также методы анализов по ГОСТ, применяемых в процессе исследований.

В третьей главе приведены результаты исследования процесса получения кислородсодержащих соединений – простых эфиров на базе технического изобутилена и бутан-бутиленовой фракции каталитического крекинга и одноатомных спиртов С₁-С₃ с применением промышленных цеолитсодержащих катализаторов Цеокар-2 и Цеокар-600. Определены оптимальные условия процесса синтеза эфиров МТБЭ, ЭТБЭ, изо-ПТБЭ и др. Изучены физико-химические и моторные характеристики полученных кислородсодержащих добавок.

В четвертой главе представлены результаты исследования процесса получения кислородсодержащих соединений – простых эфиров на базе бутан-дивинильной фракции пиролиза и одноатомных спиртов С₁-С₃.

Определены оптимальные условия процесса синтеза эфиров МТБЭ, ЭТБЭ, изо-ПТБЭ и других кислородсодержащих соединений: 1,3-диметоксибутан (ДМБ), 2-метоксиэтилциклогексен, 1,3-диэтоксидибутан (ДЭБ), 2-этоксидибутанциклогексен. Изучены физико-химические и моторные характеристики полученных оксигенатов и предложены составы топливных композиций на их основе.

В пятой главе представлены результаты исследования по улучшению экологических характеристик бензинов с целью снижения сернистых соединений с применением гидрогенизационных и альтернативных (ИЖ, кавитация) методов сероочистки. Селективной гидроочистке подвергается тяжелая фр. БКК 120 °С-к.к., что позволяет снизить содержание серы без изменения ОЧ бензина.

Изучено влияние ультразвуковой кавитации на процесс алкоксиалкилирования легкой фр. БК н.к.-85 °С этанолом. При этом увеличился выход жидких продуктов на 4,6 %, алкилэтиловых эфиров – на 5,54 %, ОЧ повысилось на 6 п.

В шестой главе представлены данные по процессу снижения ароматических углеводородов и бензола в товарных бензинах методом гидрирования и гидроизомеризации фр. н.к.-90 °С, выделенной из стабильного платформата и прямогонного бензина с использованием Ni-Cr катализатора при 180 °С и $P_{H_2} = 2-4$ МПа, при этом содержание бензола снижается до нуля.

Изучен процесс 2-х стадийной гидроочистки бензина коксования для использования в качестве сырья риформинга на катализаторе ГКД-205 ($P = 3-5$ МПа и $T = 400$ °С), при этом содержание общей серы снижается от 0,145 % до 0,0041 %.

В седьмой главе представлена рецептура получения товарных автомобильных бензинов путем компаундирования в необходимых пропорциях компонентов моторных топлив – бензина прямой гонки, риформинга, каталитического крекинга, а также оксигенатов для улучшения качества бензинов в соответствии с требованиями стандартов Евро-4, Евро-5.

Диссертация завершается выводами по проделанной работе, в которых резюмированы основные результаты исследований, и списком цитированной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Разработка процесса получения высокооктановых кислородсодержащих добавок на базе технического изобутилена, бутан-бутиленовой фракции каталитического крекинга и метанола с использованием промышленных цеолитсодержащих катализаторов

Современная формула бензинов требует наличия в них высокооктановых кислородсодержащих добавок – оксигенатов, содержащих до 2,4-2,7 % масс. связанного кислорода, что позволит увеличить как ресурсы, так и октановые числа автомобиль-

ных бензинов без увеличения содержания канцерогенной ароматики. К наиболее доступным оксигенатам относятся метиловый, этиловый, изопропропиловый спирты и эфиры на их основе – МТБЭ, ЭТБЭ, i-ПТБЭ и др.

В качестве сырья в процессах синтеза высокооктановых кислородсодержащих добавок – оксигенатов (МТБЭ) использовали как технический изобутилен, так и бутан-бутиленовую фракцию (ББФ) процесса каталитического крекинга, а в качестве спирта метанол (при соотношении изобутилен : метанол = 1 : 1 и ББФ : метанол = 6 : 1).

Ресурсы изобутилена для производства МТБЭ можно увеличить также за счёт n-бутана, содержащегося в попутных нефтяных газах или газоконденсатах, используя процессы дегидрирования и последующей изомеризации бутиленов. Источником изобутиленов могут быть также газы термодеструктивных и нефтехимических процессов. Кроме того, учитывая, что ресурсы изобутиленов на нефтеперерабатывающем заводе недостаточны для получения необходимого количества кислородсодержащих соединений с улучшенными экологическими свойствами, возможно осуществлять алкоксиалкилирование фракций C₅ или C₄-C₇ бензинов каталитического крекинга, коксования, побочных продуктов пиролиза с целью получения в основном МТАЭ.

МТБЭ, по сравнению с другими высокооктановыми добавками (алкилатами, изомеризатами), обладает более высоким октановым числом и низкой температурой кипения, что в совокупности позволяет повысить октановое число преимущественно головных фракций базового бензина.

Метилтретичнобутиловый эфир является более ценным высокооктановым компонентом автомобильного бензина, тогда как метиловые эфиры изоолефинов C₆-C₇ рассматриваются в основном как источник кислорода в бензинах.

Треталкиловые эфиры получают алкоксиалкилированием изоолефинов, имеющих двойную связь у третичного атома углерода в присутствии твердых кислотных катализаторов.

Процесс получения высокооктановой добавки к автомобильным бензинам на базе метанола и технического изобутилена проведен на лабораторной установке производительностью 250 г/ч.

В качестве катализаторов использовались промышленные цеолитсодержащие легко регенерируемые катализаторы Цеокар-2 и Цеокар-600.

Синтез высокооктановых эфиров может осуществляться как в паровой (давление атмосферное), так и в жидкой фазе (давление 1,0-2,5 МПа) при температурах 80-150 °С. Но в жидкой фазе выход эфиров значительно выше. Реакция является равновесной, и степень превращения растет с понижением температуры и разбавлением изобутиленов метанолом. Целевая реакция получения МТБЭ на твердых катализаторах протекает по типу электрофильного присоединения.

Исследования по синтезу высокооктановой добавки на базе метанола и изобутилена проведены на промышленном катализаторе Цеокар-2 в интервале температур 80-150 °С, избыточном давлении 1,0-2,5 МПа, массовой скорости подачи сырья $V = 1,0 \text{ ч}^{-1}$. Результаты проведенных исследований представлены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что с увеличением давления при постоянстве температуры выход катализата закономерно увеличивается и наибольший выход катализата и метилтретбутилового эфира (МТБЭ) в нём составляет 88,9 и 76,3 % масс. соответственно при температуре 120 °С и давлении 2,5 МПа.

Оптимальными условиями ведения процесса с использованием изобутилена являются: температура 120 °С, давление 2,5 МПа и массовая скорость подачи сырья $1,0 \text{ ч}^{-1}$, при которых выход катализата достигает 88,9 % масс. с содержанием кислородсодержащих соединений в нём 83,3 % масс., а непрореагировавших изобутилена и метанола соответственно 1,2 % и 3,8 % масс. Октановое число катализата без выделения из него МТБЭ достигает 112-114 пунктов по исследовательскому методу.

С целью расширения ресурсов сырья для получения высоко-

октановых эфиров, в качестве источника изобутиленов использовалась бутан-бутиленовая фракция каталитического крекинга, очищенная от диенов и серосодержащих соединений, отравляющих катализатор алкоксиалкилирования и снижающих селективность процесса.

Таблица 1
Материальный баланс синтеза
высокооктановой добавки на базе метанола и изобутилена
на промышленном катализаторе Цеокар-2

Показатели	V = 1,0 ч ⁻¹											
	P = 1,0 МПа				P = 2,0 МПа				P = 2,5 МПа			
	80 °С	100 °С	120 °С	150 °С	80 °С	100 °С	120 °С	150 °С	80 °С	100 °С	120 °С	150 °С
Выход катализата, % масс.	84,0	86,3	88,6	80,4	85,8	86,4	88,7	86,5	86,1	87,6	88,9	86,1
в том числе:												
изобутилена	3,0	2,7	2,1	1,8	2,7	2,1	1,4	1,3	2,4	1,9	1,2	1,0
метанола	5,8	5,3	5,0	4,3	5,3	4,8	4,0	3,7	5,1	4,7	3,8	3,5
ТБС	8,6	9,5	10,1	12,5	6,3	7,1	7,2	12,4	5,8	6,8	7,0	8,8
МТБЭ	64,8	67,1	69,8	60,6	69,7	71,3	75,4	67,6	71,1	73,4	76,3	72,4
диизобутилена	1,8	1,7	1,6	1,2	1,8	1,1	0,7	0,5	1,7	1,0	0,6	0,4
Выход газа, % масс.	14,7	12,5	10,1	18,1	12,8	12,4	10,0	13,1	12,4	10,8	9,8	11,9
Выход кокса + потери, % масс.	1,3	1,2	1,2	1,5	1,4	1,2	1,3	1,4	1,5	1,4	1,3	2,0
В том числе кокса	0,1	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,5

Оптимальными условиями процесса с использованием бутан-бутиленовой фракции КК являются: температура 120 °С, давление 2,5 МПа и массовая скорость подачи сырья 1,0 ч⁻¹.

Выход катализата (высокооктановой добавки) при этом достигает 45,4 % масс. с содержанием метилтретичнобутилового эфира в ней – 33,6 % масс. Октановое число катализата без выделения метил-третичнобутилового эфира составляет 112 пунктов по исследовательскому методу. При добавлении катализата в состав бензина каталитического крекинга в количестве 15 % масс. октановое число бензина повышается от 90,3 п. до 93,5 п. по исследовательскому методу, т.е. более чем на 3 пункта.

Следовательно, для получения высокооктановой добавки на

базе метанола, технического изобутилена и бутан-бутиленовой фракции каталитического крекинга целесообразно проводить процесс с использованием катализатора с наибольшим количеством сильных кислотных центров. В связи с этим последующие исследования, направленные на изучение активности и стабильности катализатора в процессе синтеза метилтретичнобутилового эфира на базе метанола, изобутилена и бутан-бутиленовой фракции каталитического крекинга проведены с использованием промышленного катализатора Цеокар-600. Результаты исследования по получению высокооктановой добавки на базе метанола и технического изобутилена с использованием катализатора Цеокар-600 представлены в таблицах 2-3.

Таблица 2
Материальный баланс синтеза
высокооктановой добавки на базе метанола и технического
изобутилена на промышленном катализаторе Цеокар-600

Показатели	V = 1,0 ч ⁻¹											
	P = 1,0 МПа				P = 2,0 МПа				P = 2,5 МПа			
	80 °С	100 °С	120 °С	150 °С	80 °С	100 °С	120 °С	150 °С	80 °С	100 °С	120 °С	150 °С
Выход катализата, % масс.	87,0	89,3	91,6	83,4	88,8	89,4	91,7	88,5	89,1	90,6	91,9	89,1
в том числе:												
изобутилена	3,1	2,8	2,2	1,9	2,8	2,2	1,5	1,4	2,5	2,0	1,3	1,1
метанола	6,0	5,5	5,2	4,5	5,5	5,0	4,1	3,8	5,3	4,9	3,9	3,6
ТБС	8,9	9,8	10,4	12,9	6,5	7,3	7,4	12,9	6,0	7,0	7,2	9,1
МТБЭ	67,1	69,4	72,1	62,8	72,1	73,7	77,9	69,9	73,5	75,7	78,9	74,9
диизобутилена	1,9	1,8	1,7	1,3	1,9	1,2	0,8	0,5	1,8	1,0	0,6	0,4
Выход газа, % масс.	11,7	9,5	7,1	15,1	9,8	9,4	7,0	10,1	9,4	7,8	6,8	8,9
Выход кокса + потери, % масс.	1,3	1,2	1,2	1,5	1,4	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,3	2,0
В том числе кокса	0,1	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,5

В таблице 3 представлен состав высокооктановой кислородсодержащей добавки. Максимальный выход МТБЭ составил 85,87 % масс. при оптимальных условиях: температуре 120 °С, P = 2,5 МПа, V = 1,0 ч⁻¹.

Дальнейшие исследования по синтезу кислородсодержащих добавок проведены на базе ББФ каталитического крекинга и метанола с применением промышленного катализатора Цеокар-600 (таблица 4).

Как видно из таблицы 4, максимальный выход катализата – 48,4 % масс. получен при температуре 120 °С, давлении 2,5 МПа и $V = 1,0 \text{ ч}^{-1}$.

Таблица 3
Состав катализата, полученного при
синтезе высокооктановой добавки на базе метанола
и изобутилена на катализаторе Цеокар-600

Показатели, % масс.	$V = 1,0 \text{ ч}^{-1}$											
	P = 1,0 МПа				P = 2,0 МПа				P = 2,5 МПа			
	80°C	100°C	120°C	150°C	80°C	100°C	120°C	150°C	80°C	100°C	120°C	150°C
Изобутилен	3,56	3,14	2,40	2,28	3,15	2,46	1,64	1,58	2,81	2,21	1,41	1,23
Метанол	6,90	6,16	5,68	5,40	6,19	5,59	4,47	4,29	5,95	5,41	4,24	4,04
ТБС	10,23	10,97	11,35	15,47	7,32	8,17	8,07	14,68	6,73	7,73	7,83	10,22
МТБЭ	77,13	77,71	78,71	75,30	81,20	82,44	84,95	78,99	82,49	83,55	85,87	84,06
Диизобутилен	2,18	2,02	1,86	1,55	2,14	1,34	0,87	0,55	2,02	1,10	0,65	0,45

Таблица 4
Материальный баланс синтеза высокооктановой добавки
на базе метанола и бутан-бутиленовой фракции
каталитического крекинга на Цеокар-600

Показатели	$V = 1,0 \text{ ч}^{-1}$						$V = 2,0 \text{ ч}^{-1}$					
	P = 1,0 МПа		P = 2,0 МПа		P = 2,5 МПа		P = 1,0 МПа		P = 2,0 МПа		P = 2,5 МПа	
	100 °C	120 °C	100 °C	120 °C	100 °C	120 °C	100 °C	120 °C	100 °C	120 °C	100 °C	120 °C
Выход катализата, % масс.	44,7	45,3	46,3	47,9	47,4	48,4	46,4	47,5	47,8	48,3	48,2	48,3
в том числе:												
изобутилена	2,30	2,10	1,49	1,50	1,04	0,68	2,85	2,66	2,40	2,10	1,78	1,47
метанола	2,76	2,26	1,83	1,74	1,44	1,26	3,25	3,06	2,46	2,22	1,90	1,70
н-бутана	2,76	3,68	3,31	4,52	3,69	4,64	3,25	4,50	4,58	5,41	4,94	5,43
изо-бутана	10,75	7,13	10,69	7,24	8,32	2,69	11,47	9,02	11,39	8,75	9,54	3,79
изо-пентана	0,57	0,91	0,80	1,10	0,86	1,14	0,46	0,64	0,92	1,02	0,92	1,02
н-пентана	0,11	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,05	0,12	0,12	0,11	0,12	0,11
ТБС	1,13	1,36	1,03	1,28	0,93	1,14	1,03	1,15	0,92	1,02	0,79	0,96
МТБЭ	23,90	26,67	25,95	29,35	30,02	35,82	23,29	25,65	24,38	27,16	27,63	33,37
диизобутилена	1,12	1,07	1,08	1,05	0,98	0,91	0,75	0,70	0,63	0,51	0,58	0,45
Выход газа, % масс.	53,2	52,7	51,7	50,5	50,4	49,5	52,2	50,7	50,1	49,7	49,7	49,6
Выход кокса + потери, % масс	2,1	2,0	2,0	1,6	2,2	2,1	1,4	1,8	2,1	2,0	2,1	2,1
В том числе кокса	0,3	0,4	0,4	0,5	0,4	0,5	0,2	0,4	0,3	0,5	0,4	0,5
Октановое число по М.М.	100	102	101	103	104	105	100	103	100	101	102	104
по И.М.	108	110	109	111	112	113	107	110	108	109	110	112

Состав катализата от процесса синтеза высокооктановой добавки, полученной на базе метанола и бутан-бутиленовой фракции от процесса каталитического крекинга на промышленном катализаторе Цеокар-600 представлен ниже. Синтез был проведен при массовой скорости подачи сырья, равной 1 ч^{-1} , оптимальной температуре, равной $120 \text{ }^\circ\text{C}$, при различных давлениях (1,0 МПа, 2,0 МПа, 2,5 МПа).

Изобутилен	4,64	3,13	1,4
Метанол	4,99	3,63	2,6
н-бутан	8,12	9,44	9,59
изо-Бутан	15,74	15,11	5,56
изо-Пентан	2,01	2,30	2,36
н-Пентан	0,26	0,25	0,25
ТБС	3,00	2,67	2,36
МТБЭ	58,87	61,27	74,00
Диизобутилен	2,37	2,20	1,88
Октановое число по М.М.	102	103	105
Октановое число по И.М.	110	111	113

Как видно из представленных результатов, максимальный выход метил-третично-бутилового эфира – 74 % масс. получен при оптимальных условиях при температуре $120 \text{ }^\circ\text{C}$, давлении 2,5 МПа, массовой скорости подачи сырья $V = 1 \text{ ч}^{-1}$. Непрореагировавший изобутилен и метанол составил 1,4 и 2,6 % соответственно.

2. Разработка процесса получения высокооктановых кислородсодержащих добавок на базе технического изобутилена, бутан-бутиленовой фракции каталитического крекинга и этанола на катализаторе Цеокар-600

Далее исследования по синтезу оксигенатов проведены с использованием этанола, технического изобутилена и ББФ КК (таблицы 5-6).

Максимальный выход катализата 93,2 %, в том числе ЭТБЭ

65,3 % получен при температуре 120 °С, давлении 3,0 МПа и $V = 1,0 \text{ ч}^{-1}$ с использованием технического изобутилена. При этом ОЧ катализата составило 107 п. по М.М. и 119 п. по И.М.

Таблица 5
Материальный баланс синтеза высокооктановой добавки на базе этанола и изобутилена на промышленном катализаторе Цеокар-600

Показатели	V = 1,0 ч ⁻¹											
	P = 0,1 МПа			P = 2,0 МПа			P = 2,5 МПа			P = 3,0 МПа		
	60 °С	120 °С	130 °С	60 °С	120 °С	130 °С	60 °С	120 °С	130 °С	60 °С	120 °С	130 °С
Выход катализата, % масс.	62,3	67,4	68,9	77,4	79,6	79,9	81,5	92,6	92,8	84,3	93,2	93,0
В том числе:												
Изобутилена	8,2	8,0	7,5	7,3	6,7	6,2	6,0	5,4	5,2	5,3	5,0	4,8
ЭТБЭ	17,4	23,1	24,9	39,0	41,5	42,5	48,4	63,6	63,6	53,2	65,3	64,9
ТБС	5,7	7,1	7,9	5,4	6,7	7,5	5,3	6,0	6,8	5,1	5,8	6,6
Диизобутилена	1,8	1,6	1,4	1,7	1,5	1,3	1,5	1,3	1,1	1,2	1,0	0,8
Этанола	29,2	27,6	27,2	24,0	23,2	22,4	20,3	16,3	16,1	19,5	16,1	15,9
Выход газа, % масс.	34,9	29,4	28,2	19,9	18,7	18,3	15,7	4,8	4,2	13,4	4,6	4,4
Выход кокса + потери, % масс.	2,8	3,2	2,9	2,7	1,7	1,8	2,8	2,6	3,0	2,3	2,2	2,6
В том числе кокса	0,2	0,3	0,5	0,3	0,5	0,6	0,4	0,6	0,8	0,5	0,7	0,9
Октановое число по М.М.	103	103	104	105	105	105	106	107	107	106	107	106
по И.М.	115	115	117	117	117	117	117	119	118	118	119	118

Состав катализата, полученного в процессе синтеза высокооктановой добавки на базе этанола и технического изобутилена, с использованием промышленного катализатора Цеокар-600 представлен ниже. Синтез проводили при массовой скорости подачи сырья, равной 1 ч^{-1} , оптимальной температуре, равной 120 °С, при различных давлениях (1,0 МПа, 2,0 МПа, 2,5 МПа, 3,0 МПа).

Изобутилен	11,9	8,4	5,8	5,4
ЭТБЭ	34,3	52,1	68,7	70,0
ТБС	10,5	8,4	6,5	6,2
Диизобутилен	2,4	1,9	1,4	1,1
Этанол	40,9	29,2	17,6	17,3
Октановое число по М.М.	103	105	107	107
Октановое число по И.М.	115	117	119	119

Из представленных данных видно, что выход этил-третично-бутилового эфира при различных условиях составляет от 34,3 до 70,0 %. Октановые числа катализата составили 103-

107 пунктов по моторному методу и 115-119 пунктов по исследовательскому методу.

Таблицы 6
Материальный баланс синтеза высокооктановой добавки
на базе этанола и бутан-бутиленовой фракции
каталитического крекинга на катализаторе Цеокар-600

Показатели	V = 1,0 ч ⁻¹							
	T = 100 °C			T = 120 °C				
	1,0 МПа	2,0 МПа	2,5 МПа	1,0 МПа	2,0 МПа	2,5 МПа	3,0 МПа	3,5 МПа
Выход катализата, % масс.	64,9	68,6	70,1	66,6	67,7	70,6	71,6	71,0
В том числе:								
ΣC ₄	20,7	18,2	17,7	20,7	18,0	17,0	16,9	16,8
ЭТБЭ	11,8	19,8	27,2	23,4	28,8	33,3	34,6	33,7
Диизобутилена	1,1	1,2	1,7	0,7	0,7	1,2	1,5	1,9
ТБС	1,9	1,1	1,0	1,4	0,8	0,3	0,2	0,2
Этанола	29,4	28,3	22,5	20,4	19,4	18,8	18,4	18,4
Выход газа, % масс.	33,0	29,4	28,0	31,2	30,3	27,3	26,1	26,2
Выход кокса + потери, % масс.	2,1	2,0	1,0	2,2	2,0	2,1	2,3	2,8
В том числе кокса	0,2	0,3	0,5	0,3	0,5	0,6	0,7	0,8

Максимальный выход катализата и ЭТБЭ при температуре 120 °C, P = 3,0 МПа и V = 1,0 ч⁻¹ составляет 71,6 и 34,6 % соответственно в случае использования ББФ каталитического крекинга.

Ниже представлен состав катализата, полученного на базе этанола и бутан-бутиленовой фракции от процесса каталитического крекинга при использовании промышленного цеолитсодержащего катализатора Цеокар-600. Синтез был проведен при массовой скорости подачи сырья, равной 1 ч⁻¹, оптимальной температуре, равной 120 °C, при различных давлениях (1,0 МПа, 2,0 МПа, 2,5 МПа, 3,0 МПа, 3,5 МПа).

ΣC ₄	31,1	26,6	24,1	23,6	23,7
ЭТБЭ	35,1	42,5	47,2	48,3	47,5
Диизобутилена	1,1	1,0	1,7	2,1	2,7
ТБС	2,1	1,2	0,4	0,3	0,3
Этанола	30,6	28,7	26,6	25,7	25,8

В составе катализата, кроме основного компонента – этил-

третично-бутилового эфира – содержатся растворенные газы C_4 , а также диизобутилен, третично-бутиловый спирт и непрореагировавший этанол.

3. Разработка процесса получения высокооктановой кислородсодержащей добавки на базе технического изобутилена и изопропанола с использованием катализатора Цеокар-600

Для получения оксигенатной добавки использован технический изопропиловый спирт. В таблице 7 представлены результаты исследований по синтезу оксигенатов на базе изобутилена и изопропилового спирта на катализаторе Цеокар-600.

При использовании в качестве спирта изопропанола выход эфира i-ПТБЭ меньше, чем при использовании в качестве спирта этанола.

Таблица 7
Материальный баланс синтеза высокооктановой добавки на базе изобутилена и изопропилового спирта на катализаторе Цеокар-600

Показатели	V = 1,0 ч ⁻¹					
	T = 100 °C			T = 120 °C		
	1,0 МПа	2,0 МПа	2,5 МПа	1,0 МПа	2,0 МПа	2,5 МПа
Выход катализата, % масс.	90,9	93,1	96,5	86,4	92,1	95,0
в том числе:						
изобутилена	10,5	10,0	9,8	12,6	12,1	11,8
изо-ПТБЭ	41,5	45,7	51,3	38,0	45,6	50,0
ТБС	6,9	6,3	5,6	5,2	4,9	4,6
изопропанола	30,8	30,1	29,0	29,6	28,7	28,0
диизобутилена	1,2	1,0	0,8	1,0	0,8	0,6
Выход газа, % масс.	6,3	5,1	2,2	10,9	5,0	2,5
Выход кокса + потери, % масс.	2,8	1,8	1,3	2,7	2,9	2,5
В том числе кокса	0,5	0,6	0,7	0,6	0,8	0,9
Октановое число:						
по М.М.	111,5	113	116	111	113	116
по И.М.	122,6	124	125	122	124	125

Максимальный выход катализата, в том числе эфира i-ПТБЭ

составил 96,5 и 51,3 % масс. соответственно при $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 2,5 МПа.

Октановое число катализата составляет 116 пунктов по М.М. и 125 пунктов по И.М. Использование катализатора Цеокар-600 позволяет снизить температуру максимального выхода изопротилтретбутилового эфира до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($V = 1,0\text{ ч}^{-1}$).

Ниже представлен состав катализата, полученного на базе изобутилена и изопротилового спирта на промышленном катализаторе Цеокар-600 при различных давлениях (1,0 МПа, 2,0 МПа, 2,5 МПа):

Изобутилен	11,6	10,7	10,2
изо-ПТБЭ	45,7	49,1	53,2
ТБС	7,6	6,8	5,8
Изопропанол	33,8	32,3	30,0
Диизобутилен	1,3	1,1	0,8
ОЧМ	111,5	113	116
ОЧИ	122,6	124	125

Синтез высокооктановой добавки на базе изобутилена и изопротилового спирта был проведен при массовой скорости подачи сырья, равной 1 ч^{-1} , оптимальной температуре, равной $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, при различных давлениях (1,0 МПа, 2,0 МПа, 2,5 МПа).

Таким образом, в связи с ужесточением требований, предъявляемых к автомобильным бензинам по содержанию токсичных компонентов, и улучшению экологических характеристик топлив разработаны процессы получения высокооктановых кислородсодержащих добавок на базе спиртов C_1-C_3 и олефинсодержащего нефтяного сырья – технического изобутилена и ББФ КК. Добавки этих оксигенатов позволяют повысить октановое число бензинов на 3-5 пунктов, улучшить процесс горения топлив и снизить концентрацию токсичных веществ в выхлопных газах.

Следует отметить, что при использовании в качестве катализатора Цеокар-600 получены лучшие результаты, по сравнению

с катализатором Цеокар-2, вследствие его более высокой кислотности, а значит и активности.

На основе проведенных исследований было выявлено, что в реакции алкоксиалкилирования на базе изобутилена и одноатомных спиртов С₁-С₃ на катализаторе Цеокар-600 в случае использования в качестве спиртов изо-пропанола, этанола и метанола выход катализата составил 96,5; 93,2 и 91,9 % масс. соответственно. Следует также отметить, что в случае использования в качестве спиртов изо-пропанола, этанола и метанола выход эфиров – изо-ПТБЭ, ЭТБЭ и МТБЭ составил 51,3; 65,3 и 78,9 % масс., соответственно.

Октановые числа катализатов, полученных на базе вышеуказанных спиртов, достигают по моторному и исследовательскому методам 116, 107, 106 и 125, 119 и 117 пунктов соответственно.

4. Разработка процесса получения высокооктановой кислородсодержащей добавки на базе бутан-дивинильной фракции пиролиза и метанола с использованием промышленных цеолитсодержащих катализаторов

С целью получения высокооктановой добавки к автомобильным бензинам на базе метанола и бутан-дивинильной фракции процесса пиролиза проведены исследования на лабораторной установке в интервале температур 80 ÷ 130 °С, давлении 2,0 ÷ 3,0 МПа, массовой скорости подачи сырья 1,0 ч⁻¹ с использованием катализатора Цеокар-2. Результаты проведенных исследований представлены в таблице 8.

Из таблицы 8 видно, что с повышением давления от 2,0 МПа до 3,0 МПа при постоянной температуре и массовой скорости подачи сырья увеличивается как выход катализата, так и содержание в нем эфиров: метилтретбутилового эфира и 1,3-диметоксибутана.

При этом понижается выход газа, а выход кокса увеличива-

ется незначительно. Оптимальными условиями ведения процесса являются: давление 3,0 МПа, температура 120 °С и массовая скорость подачи сырья – 1,0 ч⁻¹, при этом выход высокооктановой добавки достигает 55,7 % масс., в том числе МТБЭ – 26,3 %, 1,3-диметоксибутана – 17,2 %, третичнобутилового спирта (ТБС) – 2,9 %, диизобутилена – 1,3 %, 2-метоксиэтилцикло-гексена – 1,7 %.

Таблица 8

Материальный баланс синтеза высокооктановой добавки на базе метанола и бутан-дивинильной фракции пиролиза на катализаторе Цеокар-2

Показатели	V = 1,0 ч ⁻¹											
	P = 2,0 МПа				P = 2,5 МПа				P = 3,0 МПа			
	80 °С	100 °С	120 °С	130 °С	80 °С	100 °С	120 °С	130 °С	80 °С	100 °С	120 °С	130 °С
1. Выход катализата, % масс.	45,7	50,8	52,6	51,0	46,0	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	9,9	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
ТБС	2,9	3,5	3,9	4,7	2,2	2,8	3,3	4,8	2,3	2,6	2,9	3,8
диизобутилена	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-метокси-этилциклогексен	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 газа, % масс.	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	1,4	1,4	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
5. Октановое число по												
М.М.	103	105	107	106	104	106	108	107	106	108	110	108
И.М.	113	115	117	116	114	116	118	117	116	118	120	118

Октановое число добавки по исследовательскому методу составляет 120 п.

Ниже представлен состав высокооктановой добавки, полученной при взаимодействии метанола и бутан-дивинильной фракции от процесса пиролиза на промышленном катализаторе Цеокар-2 при массовой скорости подачи сырья, равной 1 ч⁻¹, температуре = 120 °С, различных давлениях (2,0 МПа, 2,5 МПа, 3,0 МПа):

ΣC_4	10,0	8,5	6,7
Метанол	11,0	6,3	4,7
МТБЭ	42,7	45,0	47,3
1,3-диметоксибутан	24,6	29,5	30,8
ТБС	7,4	6,0	5,2
Диизобутилен	1,5	1,8	2,2
2-метоксиэтилциклогексен	2,8	2,9	3,1
Октановое число по М.М.	107	108	110
Октановое число по И.М.	117	118	120

Основными компонентами кислородсодержащей добавки являются метил-третично-бутиловый эфир – 47,3 %, 1,3-диметоксибутан – 30,8 % и 2-метоксиэтилциклогексен – 3,1 %.

Ниже представлен состав непрореагировавшего газа, полученного в процессе синтеза высокооктановой добавки на базе метанола и бутан-дивинильной фракции от процесса пиролиза с использованием промышленного катализатора Цеокар-2 при температуре = 120 °С, массовой скорости подачи сырья = 1,0 ч⁻¹ и разных давлениях (2,5 МПа, 3,0 МПа):

ΣC_2	0,06	0,06	($\alpha+i$)C ₄ H ₈	29,57	35,32
C ₃ H ₈	0,33	0,34	$\beta_{тр.}$ C ₄ H ₈	7,2	7,8
C ₃ H ₆	0,64	0,88	$\beta_{цис.}$ C ₄ H ₈	5,4	6,3
n-C ₄ H ₁₀	25,8	18,5	C ₄ H ₆	22,8	22,3
изо-C ₄ H ₁₀	8,2	8,5			

На графике 1 представлена зависимости октанового числа кислородсодержащей добавки от температуры и давления.

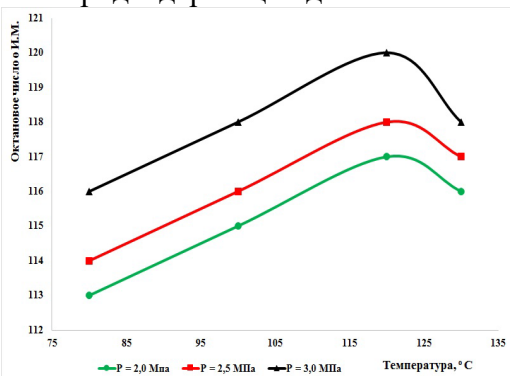


График 1.
Зависимость ОЧ
кислородсодержащей
добавки от температуры
и давления

Для идентификации кислородсодержащих соединений, получаемых в процессе взаимодействия метанола с бутан-дивинильной фракцией пиролиза, сняты спектры ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР, (рисунок 1 и 2), из которых видно, что основным продуктом реакции является МТБЭ, сигналы которого расположены следующим образом:

а) протоны метильных групп при третичном атоме углерода наблюдаются при $\delta = 1,10$ м. д., а химический сдвиг CH_3 -групп, связанных с кислородом при $\delta = 3,0 + 3,25$ м.д.

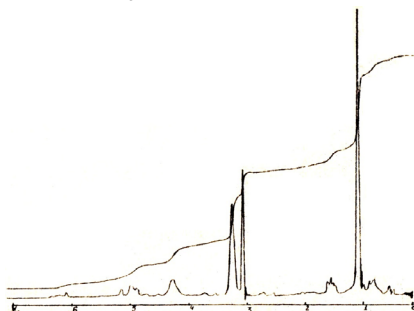
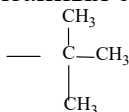


Рисунок 1. ^1H ЯМР-спектр высокооктановой добавки на базе метанола и бутан-дивинильной фракции

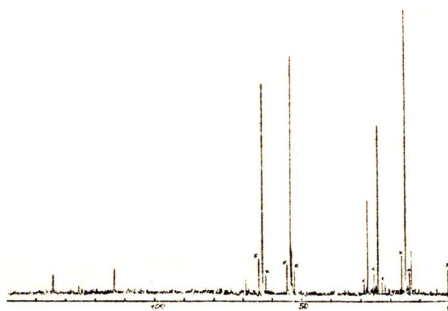


Рисунок 2. ^{13}C ЯМР-спектр высокооктановой добавки на базе метанола и бутан-дивинильной фракции

б) кроме резонансных сигналов МТБЭ в смеси 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, связанной, по-видимому, с CH_2 -группой, а при $\delta = 1,4-1,7$ м.д. сигнал от CH_3 -группы, связанной с углеводородной группой при двойной связи;

в) сигналы в области $\delta = 3,28$ м.д. и $\delta = 4,3$ м.д. принадлежат группам CH_3 - и $-\text{OH}$ исходного метилового спирта, не вступившего в реакцию.

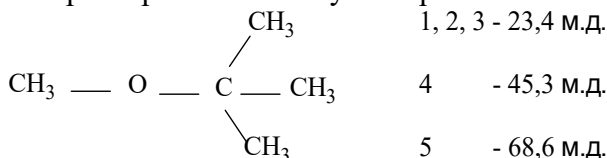
В спектре ^{13}C ЯМР обнаружены:

а) сигналы от $-\text{CH}=\text{CH}_2$ группы, находящихся при $\delta = 1,34$ м.д. и $163,4$ м.д. и третичного атома углерода МТБЭ при $\delta = 6,9$ м.д. Резонансному поглощению CH_3 -групп, связанных с третичным атомом углерода, соответствует сигнал при $23,5$ м.д., а CH_3 -группе, связанной с кислородом – $45,1$ м.д. При этом присутствует также сигнал CH_3 -группы исходного метилового спирта, который проявляется при $45,9$ м. д.

В спектрах ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР присутствуют два неидентифицированных пика рядом с МТБЭ.

Для идентификации этих пиков полученная высокооктановая добавка подвергалась неоднократной отмывки водой от спиртов, после чего вновь подвергалась исследованию методами ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР спектроскопии.

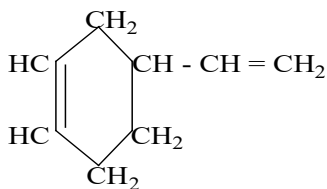
В спектре ^{13}C ЯМР проявились пять резонансных сигналов, из которых три соответствуют строению молекулы МТБЭ:



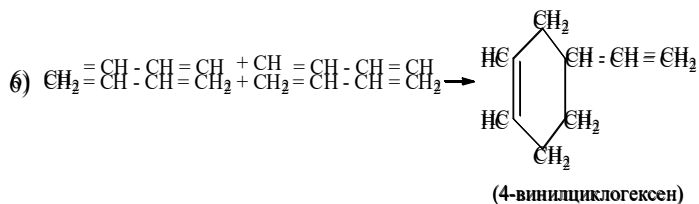
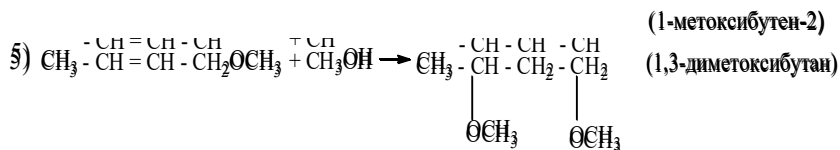
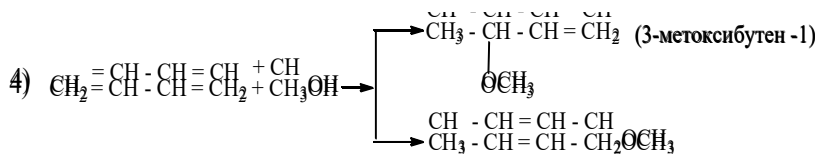
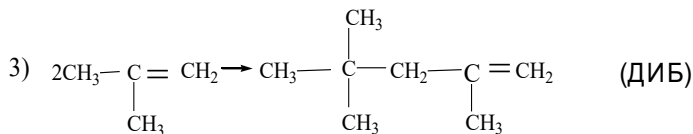
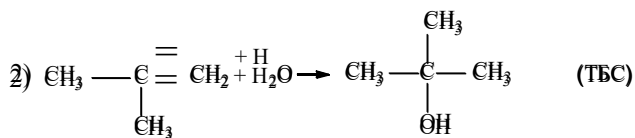
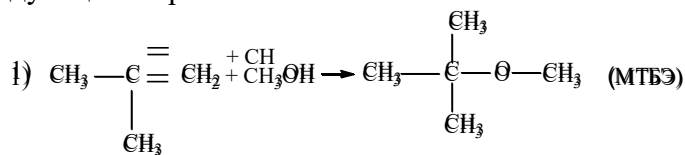
Два других сигнала при $\delta = 113,6$ м. д и $134,6$ м. д можно отнести к поглощению олефиновых групп. Эти отнесения подтверждаются и по спектрам ^1H ЯМР, где четко видны сигналы $(\text{CH}_3)_2$ групп при $\delta = 1,1$ м.д. и $-\text{O}-\text{CH}_2$ -групп при $\delta = 3,05$ м.д. Кроме того, в относительно слабом поле, в области $\delta = 4,5 - 6,4$ м. д. обнаруживаются сигналы протонов сопряженных двойных связей.

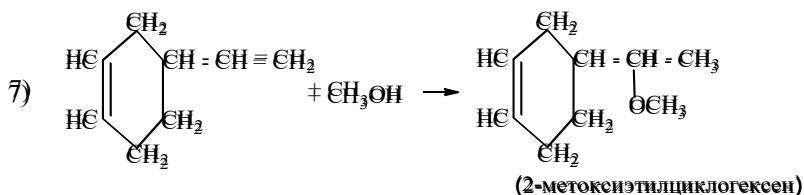
Следует отметить, что в области химических сдвигов $\delta = 1,5 - 2,6$ м.д. и $\delta = 1,8 - 2,2$ м.д. появились дополнительные сигналы, которые могут быть отнесены к протонам CH_3 - и CH_2 -групп при двойной связи. Имеется также очень слабый сигнал $\delta = 0,9$ м.д., который можно отнести к CH_3 -группам, связанных с метиленовой группой.

Обнаружено наличие димера изобутилена и олефина циклического строения:



Исходя из вышеизложенного, химизм протекания процесса взаимодействия БДФ пиролиза и метанола можно представить следующим образом:





Исходя из представленного химизма протекания реакции между БДФ пиролиза и метанола, составленного на основании данных хроматографии, ¹H ЯМР и ¹³C ЯМР неидентифицированными продуктами являются 1,3-диметоксибутан и 2-метоксиэтилциклогексен.

Дальнейшие исследования по получению высокооктановой добавки на основе метанола и БДФ пиролиза проведены с использованием катализатора Цеокар-600. Результаты проведенных исследований представлены в таблице 9.

Таблица 9

Материальный баланс синтеза высокооктановой добавки на базе метанола и бутан-дивинильной фракции пиролиза на катализаторе Цеокар-600

Показатели	V = 1,0 ч ⁻¹											
	P = 2,0 МПа				P = 2,5 МПа				P = 3,0 МПа			
	80 °С	100 °С	120 °С	130 °С	80 °С	100 °С	120 °С	130 °С	80 °С	100 °С	120 °С	130 °С
1. Выход катализата, % масс.	48,7	53,8	55,6	54,0	49,0	52,0	57,9	56,9	53,6	57,0	58,7	57,5
в том числе:												
ΣC ₄	8,8	7,5	5,6	5,0	9,2	7,7	4,9	4,5	10,8	6,2	3,9	3,7
Метанол	11,4	10,4	6,1	4,7	10,5	7,4	3,7	3,2	8,8	6,5	2,7	2,8
МТБЭ	14,6	17,3	23,8	21,8	15,0	18,6	25,9	24,3	17,4	20,7	27,7	25,6
1,3-диметоксибутан	7,1	12,1	13,6	15,7	7,4	12,0	17,1	17,6	8,9	17,0	18,1	18,8
ТБС	3,2	3,6	4,1	5,0	2,3	3,0	3,5	5,1	2,5	2,7	3,1	4,0
Диизобутилен	2,0	1,2	0,9	0,6	2,9	1,5	1,1	0,8	3,2	1,9	1,4	1,0
2-метокси-этилциклогексен	1,6	1,7	1,5	1,2	1,7	1,8	1,7	1,4	2,0	2,0	1,8	1,6
2. Выход газа, % масс.	49,6	44,4	42,6	44,3	49,0	46,0	40,1	41,1	44,4	40,9	39,1	40,0
3. Выход кокса	0,7	0,8	0,8	0,7	0,8	0,9	0,9	1,0	0,8	1,0	1,0	1,2
4. Потери	1,0	1,0	1,0	1,0	1,2	1,1	1,1	1,0	1,2	1,1	1,2	1,3
5. Октановое число по												
М.М.	105	106	108	107	105	107	110	108	107	109	111	110
И.М.	115	116	118	117	115	117	120	118	117	119	121	120

Оптимальными условиями процесса являются: T = 120 °С,

$P = 3,0$ МПа, $V = 1,0$ ч⁻¹. При этом выход катализата составил – 58,7 %, МТБЭ – 27,7 %, 1,3-диметоксибутана – 18,1 %, а 2-метоксиэтилциклогексена – 1,8 %, потери не превысили 1,2 % масс. Октановое число катализата составило 121 п. по И.М.

Ниже представлен состав высокооктановой добавки, полученной при взаимодействии метанола и бутан-дивинильной фракции от процесса пиролиза на промышленном катализаторе Цеокар-600 при температуре = 120 °С, массовой скорости подачи сырья = 1,0 ч⁻¹ и разных давлениях (2,0 МПа, 2,5 МПа, 3,0 МПа).

ΣC ₄	10,1	8,5	6,6
Метанол	11,0	6,4	4,6
МТБЭ	42,8	44,7	47,2
1,3-диметоксибутан	24,5	29,5	30,8
ТБС	7,4	6,1	5,3
Диизобутилен	1,6	1,9	2,4
2-метокси- этилциклогексен	2,7	2,9	3,1
Октановое число по М.М.	108	110	111
Октановое число по И.М.	118	120	121

Ниже представлен состав газа, полученного в процессе синтеза высокооктановой добавки на базе метанола и бутан-дивинильной фракции от процесса пиролиза с использованием промышленного катализатора Цеокар-600 при температуре = 120 °С, массовой скорости подачи сырья = 1,0 ч⁻¹ и разных давлениях (2,5 МПа, 3,0 МПа).

ΣC ₂	0,06	0,06	(α+і)C ₄ H ₈	29,37	34,32
C ₃ H ₈	0,35	0,32	β _{тр.} C ₄ H ₈	7,4	8,8
C ₃ H ₆	0,62	0,90	β _{цис.} C ₄ H ₈	5,9	6,7
n-C ₄ H ₁₀	25,2	18,0	C ₄ H ₆	21,8	21,9
изо-C ₄ H ₁₀	9,3	9,0			

5. Разработка процесса получения высокооктановой кислородсодержащей добавки на базе бутан-дивинильной фракции пиролиза и этанола, изопропанола с использованием промышленного цеолитсодержащего катализатора

С целью расширения ассортимента используемых спиртов в процессе производства высокооктановых добавок к автомобильным бензинам проведены исследования по синтезу эфиров на базе этилового спирта и бутан-дивинильной фракции пиролиза.

Исследования проведены на катализаторе Цеокар-600 в интервале температур 80-130 °С и давлении 1-3,0 МПа, и массовой скорости подачи сырья 1,0 ч⁻¹, результаты которых сведены в таблице 10.

Таблица 10
**Материальный баланс синтеза высокооктановой добавки
на базе этанола и бутан-дивинильной фракции пиролиза на
катализаторе Цеокар-600**

Показатели	V = 1,0 ч ⁻¹							
	P = 2,5 МПа				P = 3,0 МПа			
	80 °С	100 °С	120 °С	130 °С	80 °С	100 °С	120 °С	130 °С
1. Выход катализата, % масс.	52,1	52,9	59,8	59,0	54,8	55,3	60,7	60,1
в том числе:								
ΣC ₄	11,7	10,6	6,8	5,8	11,8	10,0	5,2	5,9
Этанол	16,9	9,3	2,0	1,8	15,6	6,2	2,9	1,8
ЭТБЭ	12,8	16,1	30,3	28,9	17,7	20,1	31,7	28,5
1,3-ДЭБ	6,5	13,4	15,8	15,2	6,1	15,3	16,0	16,3
ТБС	2,0	2,1	4,0	6,4	1,9	2,1	3,8	6,6
Диизобутилен	1,6	0,9	0,6	0,6	0,9	0,9	0,6	0,6
2-этоксиэтиллицилогексен	0,6	0,5	0,3	0,3	0,8	0,7	0,5	0,4
2. Выход газа, % масс.	45,6	45,1	38,4	38,9	44,0	42,6	37,3	37,8
3. Выход кокса	0,8	0,6	0,8	0,9	0,6	0,8	0,8	1,0
4. Потери	1,5	1,4	1,0	1,2	0,6	1,3	1,2	1,1
5. Октановое число по М.М.	108	110	113	113	110	111	114	112
по И.М.	118	120	123	124	120	122	124	123

Как видно из таблицы 10, выход ЭТБЭ и 1,3-ДЭБ составляют 31,7 % и 16,0 % соответственно при оптимальных условиях: температуре 120 °С, давлении 3,0 МПа и V = 1 ч⁻¹, а октановое

число добавки 124 п. по исследовательскому методу.

Состав кислородсодержащей высокооктановой добавки, полученной на базе этанола и бутан-дивинильной фракции от процесса пиролиза на промышленном катализаторе Цеокар-600 при температуре = 120 °С, массовой скорости подачи сырья = 1,0 ч⁻¹ и давлениях, равных 2,5 МПа и 3,0 МПа, представлен ниже:

ΣC ₄	11,4	8,6
Этанол	3,3	4,8
ЭТБЭ	50,7	52,2
1,3-ДЭБ	26,4	26,4
ТБС	6,7	6,3
Диизобутилен	1,0	0,9
2-этоксиэтилциклогексен	0,5	0,8
Октановое число по М.М.	113	114
Октановое число по М.М.	123	124

Выход этил-третично-бутилового эфира и 1,3-диэтоксидбутана составляют 52,2 % и 26,4 % соответственно при оптимальных условиях: температуре 120 °С, давлении 3,0 МПа и V = 1 ч⁻¹, а октановое число добавки 124 пункта по исследовательскому методу.

Ниже представлен компонентный состав газа от C₂ до C₄, полученного в процессе синтеза высокооктановой добавки на базе этанола и бутан-дивинильной фракции от процесса пиролиза на промышленном катализаторе Цеокар-600.

ΣC ₂	0,04	0,07	(α+i)C ₄ H ₈	30,35	29,73
C ₃ H ₈	0,23	0,35	β _{тр.} C ₄ H ₈	8,27	9,63
C ₃ H ₆	0,68	0,97	β _{цис.} C ₄ H ₈	4,35	5,35
изо-C ₄ H ₁₀	8,37	8,13	C ₄ H ₆	22,77	22,32
н-C ₄ H ₁₀	24,94	24,45			

В процессе получения высокооктановых добавок к автомобильным бензинам был использован также изопропиловый спирт. Исследования проведены в области температур 80-130 °С, давлении 2,5-3,0 МПа и массовой скорости подачи сырья – 1,0 ч⁻¹.

В таблице 11 представлен материальный баланс синтеза высокооктановой добавки на базе изопропанола и бутан-дивинильной фракции пиролиза с использованием катализатора Цеокар-600.

Оптимальными условиями процесса являются температура 120 °С, давление 3,0 МПа и массовая скорость подачи сырья – 1,0 ч⁻¹. При этом выход катализата составляет 62,1 %, изо-пропил-третично-бутилового эфира – 26,8 %, 1,3-диизопропоксипобутана – 10,0 %.

Таблица 11

Материальный баланс синтеза высокооктановой добавки на базе изопропанола и бутан-дивинильной фракции пиролиза на катализаторе Цеокар-600

Показатели	V = 1,0 ч ⁻¹							
	P = 2,5 МПа				P = 3,0 МПа			
	80 °С	100 °С	120 °С	130 °С	80 °С	100 °С	120 °С	130 °С
Выход катализата, % масс.	53,3	55,9	61,7	59,1	55,6	57,9	62,1	61,2
в том числе:								
ΣC ₄	18,2	17,2	12,1	11,6	15,4	12,7	11,3	11,1
Изопропанол	14,7	11,9	10,9	11,8	12,3	10,9	10,7	10,7
изо-ПТБЭ	12,0	17,9	25,3	23,8	17,1	22,3	26,8	24,9
1,3-диизопропоксипобутан	6,8	7,0	10,6	7,3	8,9	9,9	10,0	8,7
ТБС	0,1	0,3	1,3	3,2	0,2	0,4	1,6	4,3
2-изопропоксиэтилициклогексен	1,1	1,2	1,2	1,1	1,3	1,4	1,4	1,3
диизобутилен	0,4	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2
Выход газа, % масс.	44,8	42,0	35,9	38,8	42,4	40,2	36,0	36,9
Выход кокса, % масс.	0,4	0,5	0,7	0,9	0,5	0,7	0,7	0,8
Потери, % масс.	1,5	1,6	1,7	1,2	1,5	1,2	1,2	1,1
Октановое число по								
М.М.	106	108	110	109	108	110	116	112
И.М.	116	118	120	119	118	120	126	122

Ниже представлен состав кислородсодержащей высокооктановой добавки, полученной на базе изопропилового спирта и бутан-дивинильной фракции от процесса пиролиза на катализаторе Цеокар-600 при температуре = 120 °С, массовой скорости подачи сырья = 1,0 ч⁻¹ и давлениях, равных 2,5 МПа и 3,0 МПа.

ΣC₄

19,6

18,2

Изопропанол	17,7	17,2
изо-ПТБЭ	41,0	43,2
1,3-ДиизоПБ	17,2	16,1
ТБС	2,1	2,6
2-изопропоксиэтилциклогексен	1,9	2,2
Диизобутилен	0,5	0,5
Октановое число по М.М.	110	116
Октановое число по И.М.	120	126

Компонентный состав газа, полученного в процессе синтеза высокооктановой добавки на базе изопропилового спирта и бутан-дивинильной фракции от процесса пиролиза на промышленном катализаторе Цеокар-600 при температуре = 120 °С, массовой скорости подачи сырья = 1,0 ч⁻¹ и давлениях, равных 2,5 МПа и 3,0 МПа, представлен ниже:

ΣC ₂	0,05	0,05	(α+і)C ₄ H ₈	27,4	26,4
C ₃ H ₈	0,20	0,24	β _{тр.} C ₄ H ₈	6,98	6,1
C ₃ H ₆	0,86	0,85	β _{чис.} C ₄ H ₈	3,43	3,2
изо-C ₄ H ₁₀	5,84	5,2	C ₄ H ₆	22,06	22,56
н-C ₄ H ₁₀	33,18	35,4			

Вовлечение изопропанола позволяет получить высокооктановую добавку с выходом 62,1 % масс. и октановым числом 126 п. по исследовательскому методу.

С целью расширения сырьевой базы процесса получения высокооктановых кислородсодержащих добавок к автомобильным бензинам проведены исследования по подбору оптимальных соотношений композиций одноатомных спиртов.

Для этого проведены исследования с использованием смеси метанола и этанола, метанола и изопропанола, а также метанола, этанола и изопропанола в соотношении 1 : 1 : 1 и бутан-дивинильной фракции пиролиза.

Исследования по синтезу высокооктановой добавки на базе смеси метанола, этанола и бутан-дивинильной фракции пироли-

за проведены на катализаторе Цеокар-600. Полученные результаты представлены в таблице 12.

Как видно из таблицы 12, при оптимальных условиях ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 3,0\text{ МПа}$ и $V = 1,0\text{ ч}^{-1}$) выход высокооктановой добавки с октановым числом 124 п. по исследовательскому методу достигает 59,4 % масс., содержание в ней эфиров МТБЭ + ЭТБЭ – 31,3 % масс. и 1,3-ДМБ + 1,3-ДЭБ – 15,1 % масс.

Таблица 12
Материальный баланс синтеза высокооктановой добавки на базе смеси метанола, этанола и бутан-дивинильной фракции пиролиза на катализаторе Цеокар-600

Показатели	$V = 1,0\text{ ч}^{-1}$							
	$P = 2,5\text{ МПа}$				$P = 3,0\text{ МПа}$			
	80 °С	100 °С	120 °С	130 °С	80 °С	100 °С	120 °С	130 °С
Выход катализата, % масс.	51,3	52,0	58,9	57,3	54,4	55,7	59,4	58,3
в том числе:								
ΣC_4	14,5	8,4	3,5	2,5	15,3	8,5	3,3	2,5
Метанол	6,3	3,6	1,6	1,4	5,5	2,3	1,5	1,3
Этанол	8,6	6,9	6,7	6,6	8,6	7,0	5,6	5,4
$\Sigma\text{МТБЭ} + \text{ЭТБЭ}$	15,4	22,7	30,1	28,9	16,9	23,6	31,3	30,1
$\Sigma 1,3\text{-ДМБ} + 1,3\text{-ДЭБ}$	3,1	8,0	14,2	13,1	5,0	11,8	15,1	14,5
ТБС	0,2	0,5	1,4	3,6	0,2	0,6	1,3	3,3
Диизобутилен	3,2	1,9	1,4	1,2	2,8	1,9	1,3	1,2
Выход газа, % масс.	46,7	45,9	39,1	40,5	43,5	42,2	38,4	39,4
Выход кокса, % масс.	0,5	0,6	0,6	0,7	0,5	0,6	0,6	0,7
Потери, % масс.	1,5	1,4	1,4	1,5	1,6	1,5	1,6	1,6
Октан. число по М.М.	109	112	114	114	110	113	114	114
И.М.	119	122	124	124	120	123	124	124

Состав высокооктановой добавки, полученной на базе смеси метанола, этанола и бутан-дивинильной фракции от процесса пиролиза при использовании в качестве катализатора промышленного Цеокара-600, давлениях 2,5 и 3,0 МПа, температуре 120 °С и массовой скорости подачи сырья 1,0 ч⁻¹ представлен ниже:

ΣC_4	5,9	5,6
Метанол	2,7	2,5
Этанол	11,4	9,4
$\Sigma\text{МТБЭ} + \text{ЭТБЭ}$	51,1	52,7

Σ1,3-ДМБ + 1,3-ДЭБ	24,1	25,4
ТБС	2,4	2,2
Диизобутилен	2,4	2,2
Октановое число по М.М.	114	114
Октановое число по И.М.	124	124

Видно, что выход суммы метил-третично-бутилового и этил-третично-бутилового эфиров при оптимальных условиях составляет 52,7 % масс. Сумма 1,3-диметоксибутана и 1,3-диэтиоксибутана при оптимальных условиях составляет 25,4 % масс.

Состав газа, полученного при синтезе высокооктановой добавки на базе метанола, этанола и бутан-дивинильной фракции от процесса пиролиза при использовании в качестве катализатора промышленного Цеокара-600, давлении 3,0 МПа, температуре 120 °С и массовой скорости подачи сырья 1,0 ч⁻¹ представлен ниже:

ΣC ₂	0,4	(α+i)C ₄ H ₈	21,8
C ₃ H ₈	0,4	β _{тр.} C ₄ H ₈	10,8
C ₃ H ₆	0,9	β _{цис.} C ₄ H ₈	6,5
изо-C ₄ H ₁₀	14,1	C ₄ H ₆	15,8
н-C ₄ H ₁₀	29,1		

В таблице 13 представлены результаты исследований по получению высокооктановой добавки к автомобильным бензинам на базе смеси метанола и изопропанола и бутан-дивинильной фракции от процесса пиролиза.

Как видно из таблицы 13, оптимальными условиями ведения процесса являются: давление, равное 3,0 МПа, температура – 120 °С и массовая скорость подачи сырья – 1,0 ч⁻¹.

Как видно из таблицы 13, в случае использования смеси метанола, изопропанола и бутан-дивинильной фракции от процесса пиролиза выход высокооктановой добавки достигает 60,0 % масс., а октановое число резко повышается до 133 пунктов по исследовательскому методу в случае добавления к бензину каталитического крекинга, что, по-видимому, объясняется образованием четырех высокооктановых эфиров – метил-третично-

бутилового, изо-пропил-третично-бутилового эфира – 25,5 % масс. и 1,3-диметоксибутана и 1,3-диизопропоксидбутана – 13,4 % масс.

Таблица 13

Синтез высокооктановых добавок на базе смеси метанола и изопропанола и бутан-дивинильной фракции от процесса пиролиза (Цеокар-600)

Показатели	V= 1,0 ч ⁻¹		
	P = 3,0 МПа		
	80 °С	100 °С	120 °С
Выход катализата, % масс.	57,0	59,1	60
в том числе:			
ΣC ₄	7,3	6,1	5,5
метанол	7,1	6,0	5,4
изопропанол	9,5	8,3	6,8
ΣМТБЭ + изо-ПТБЭ	20,7	23,3	25,5
Σ1,3-ДМБ + 1,3-ДиизоПБ	9,6	12,4	13,4
ТБС	2,0	2,3	2,8
диизобутилен	0,8	0,7	0,6
Выход газа, % масс.	40,4	38,4	37,5
Выход кокса, % масс.	0,6	0,6	0,7
Потери, % масс.	2,0	1,9	1,8

Ниже приведен состав высокооктановой добавки на базе смеси метанола и изо-пропанола и бутан-дивинильной фракции от процесса пиролиза при использовании цеолитсодержащего промышленного катализатора Цеокар-600, давлении, равном 3,0 МПа, температуре – 120 °С и массовой скорости подачи сырья – 1,0 ч⁻¹:

ΣC ₄	9,2
метанол	9,0
изопропанол	11,3
ΣМТБЭ + изо-ПТБЭ	42,5
Σ1,3-ДМБ + 1,3-ДиизоПБ	22,3
ТБС	4,7
диизобутилен	1,0
Октановое число по М.М.	123
Октановое число по И.М.	133

Полученная высокооктановая добавка смешивается с бензинами первичной и вторичной переработки в любых соотношениях без расслаивания.

Исследования по синтезу высокооктановой добавки к автомобильным бензинам на базе смеси трех спиртов (метанол, этанол, изопропанол) в соотношениях 1 : 1 : 1 и бутандивинильной фракции пиролиза проведены также при оптимальных условиях ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V = 1,0\text{ ч}^{-1}$ и $P = 3,0\text{ МПа}$). Результаты исследований представлены ниже.

Материальный баланс синтеза высокооктановой добавки на базе смеси метанола, этанола, изопропанола и бутандивинильной фракции пиролиза показан в таблице 14.

Таблица 14

Материальный баланс синтеза высокооктановой добавки на базе смеси метанола, этанола, изопропанола и бутан-дивинильной фракции пиролиза (Цеокар-600)

Показатели	$V = 1,0\text{ ч}^{-1}$, $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 3,0\text{ МПа}$
Выход катализата, % масс.	57,1
в том числе:	
ΣC_4	6,3
Метанол	2,8
Этанол	5,1
Изопропанол	4,7
$\Sigma\text{МТБЭ} + \text{ЭТБЭ} + \text{изо-ПТБЭ}$	19,8
$\Sigma 1,3\text{-ДМБ} + 1,3\text{-ДЭБ} + 1,3\text{-ДизоПБ}$	12,5
ТБС	3,2
Дизобутилен	2,7
Выход газа, % масс.	41,2
Выход кокса, % масс.	0,5
Потери, % масс.	1,2

Состав высокооктановой добавки, полученной на базе смеси метанола, этанола, изопропанола и бутан-дивинильной фракции пиролиза при использовании в качестве катализатора Цеокара-600, давлении 3,0 МПа, температуре 120 °С и массовой скоро-

сти подачи сырья $1,0 \text{ ч}^{-1}$, выглядит следующим образом:

ΣC_4	11,0
Метанол	4,9
Этанол	9,0
Изопропанол	8,2
$\Sigma \text{МТБЭ} + \text{ЭТБЭ} + \text{изо-ПТБЭ}$	34,7
$\Sigma 1,3\text{-ДМБ} + 1,3\text{-ДЭБ} + 1,3\text{-ДиизоПБ}$	21,9
ТБС	5,6
Диизобутилен	4,7
Октановое число по И.М.	140

Состав газа, полученного при синтезе высокооктановой добавки на базе метанола, этанола, изопропанола и бутандивинильной фракции от процесса пиролиза при использовании в качестве катализатора промышленного Цеокара-600, давления, равном 3,0 МПа, температуре – $120 \text{ }^\circ\text{C}$ и массовой скорости подачи сырья – $1,0 \text{ ч}^{-1}$, представлен ниже:

ΣC_2	0,2	$(\alpha+i)\text{C}_4\text{H}_8$	42,4
C_3H_8	0,4	$\beta_{\text{тр.}}\text{C}_4\text{H}_8$	9,6
C_3H_6	0,5	$\beta_{\text{цис.}}\text{C}_4\text{H}_8$	1,4
изо- C_4H_{10}	5,2	C_4H_6	24,2
н- C_4H_{10}	16,1		

Использование смеси трех одноатомных спиртов $\text{C}_1\text{-C}_3$ позволило получить 57,1 % масс. высокооктановой добавки, содержащей 34,7 % смеси эфиров МТБЭ + ЭТБЭ + изо-ПТБЭ и 20,1 % смеси эфиров 1,3-ДМБ + 1,3-ДЭБ + 1,3-Диизо-ПБ, с октановым числом 140 пунктов по исследовательскому методу в случае добавления к бензину каталитического крекинга в количестве 10 %.

Составлены топливные композиции на базе БКК и высокооктановой добавки на основе метанола и бутандивинильной фракции пиролиза (таблица 15) и на базе смеси одноатомных спиртов $\text{C}_1\text{-C}_3$ и бутандивинильной фракции пиролиза и БКК

(таблица 16).

Таблица 15
Композиции моторных топлив на базе БКК
и высокооктановой добавки на основе метанола
и бутан-дивинильной фракции пиролиза

Компоненты	Состав добав-ки	Соотношение бензина ката-литического крекинга и высокооктановых добавок		
Бензин каталитического крекинга, % масс.		94	91	89
Количество добавки, % масс.		6	9	11
Состав добавки, % масс.:				
ΣC ₄	6,6	0,4	0,6	0,7
Метанол	4,6	0,3	0,4	0,6
МТБЭ	47,2	2,9	4,3	5,3
1,3-ДМБ	30,8	1,8	2,7	3,4
ТБС	5,3	0,3	0,5	0,5
Диизобутилен	2,4	0,1	0,2	0,2
2-метоксиэтилциклогексен	3,1	0,2	0,3	0,3
Октановое число по И.М.	121	92	93	95
М.М.	111	83	84	85

Таблица 16
Композиции моторных топлив на базе БКК
и высокооктановой добавки на основе смеси одноатомных
спиртов C₁-C₃ и бутан-дивинильной фракции пиролиза

Компоненты	Состав добавки	Соотношение бензина катали-тического крекинга и высоко-октановых добавок		
Бензин каталитического крекинга, % масс.		95	93	89
Количество добавки, % масс.		5	7	11
Состав добавки, % масс.:				
ΣC ₄	11,0	0,55	0,8	1,21
Метанол	4,9	0,24	0,3	0,54
Этанол	9,0	0,45	0,63	1,0
Изопропанол	8,2	0,41	0,6	0,9
ΣМТБЭ + ЭТБЭ + изо-ПТБЭ	34,7	1,73	2,43	3,81
Σ1,3-ДМБ + 1,3-ДЭБ + 1,3-ДиизоПБ	21,9	1,1	1,52	2,41
ТБС	5,6	0,28	0,4	0,62
Диизобутилен	4,7	0,24	0,32	0,51
Октановое число по М.М.	125	84	85,5	88
И.М.	140	93,5	94,5	97

Таким образом, для получения высокооктанового бензина А-95 на базе бензина каталитического крекинга с октановым

числом 80,8 п. по моторному и 90 п. по исследовательскому методу необходимо использовать 11 % об. добавки, полученной при взаимодействии метанола и бутан-дивинильной фракции пиролиза или 7 % об. добавки, полученной при взаимодействии смеси спиртов С₁-С₃ и бутан-дивинильной фракции пиролиза. Необходимо отметить, что полученная топливная композиция по всем показателям соответствует требованиям AZS 059-2001 на бензин А-95.

6. Изучение процесса селективной гидроочистки бензина каталитического крекинга на промышленных катализаторах ГКД-205 и S-12

Для производства высококачественных автомобильных бензинов разработан процесс удаления сернистых соединений в среде водородсодержащего газа с использованием специальных катализаторов гидроочистки: алюмокобальтмолибденовые (АКМ), алюмоникельмолибденовые (АНМ) и др.

К высокосернистым компонентам товарных бензинов относится бензин каталитического крекинга. В составе БКК наряду с большим содержанием сернистых соединений, присутствуют высокооктановые олефиновые углеводороды, которые, наряду с ароматическими, обеспечивают высокое ОЧ бензина.

Как известно, при гидроочистке широкой фракции БКК насыщение олефинов достигает 96,7 % и потери по ОЧ составляют 4,0-4,5 п. по М.М. и 9-10 пунктов по ИМ.

С целью сохранения октановой характеристики БКК был разделен на легкую н.к.-120 °С и тяжелую 120 °С-к.к. фракции, выход которых на исходный бензин составил по 50 % об. Гидроочистке подвергалась только тяжелая фракция БКК- тяжелый бензин с содержанием общей серы 380 ppm.

Определено, что в тяжелую фракцию БКК 120 °С-к.к. попадает до 82,6 % масс. трудноудаляемой тиофеновой серы и 2,2 % олефинов. Это позволяет проводить гидроочистку тяжёлой фракции БКК в достаточно жестких условиях практически без изменения ОЧ бензина.

В качестве катализаторов процесса гидроочистки БКК использовались промышленные катализаторы ГКД-205 и S-12.

Тяжелую фр. 120 °С- к.к. БКК с содержанием серы 380 ppm подвергали гидроочистке на катализаторе S-12 при температуре 250 °С и P = 2,0-2,5 МПа (таблица 17).

Таблица 17

Гидроочистка тяжелой фракций БКК при T = 250 °С

Показатели	Фр. 120 °С-к.к.	
	2,0 МПа	2,5 МПа
ОЧМ	79,5	79,0
Степень гидрогенолиза, %		
общей серы	71,1	76,3
меркаптановой серы	79,0	85,0
Сера, ppm:		
общая	110	90
меркаптановая	4,2	3,0
Степень насыщения, %	10,5	11,4

Содержание общей серы снижается от 380 до 90 ppm, степень гидрообесеривания достигает 76,3 %. Потери по ОЧ составляют 0,5-0,8 пункта.

Таким образом, селективная гидроочистка тяжелой фракции 120 °С-к.к. БКК практически не приводит к снижению ОЧ из-за незначительного содержания олефинов в её составе – до 2,2 % масс.

При смешении легкой и гидроочищенной тяжелой фракции БКК по балансу (1 : 1) содержание общей серы снижается до 90 ppm. При введении гидроочищенного БКК в состав товарного бензина в количестве 35-40 % содержание общей серы снижается до 30-35 ppm, что соответствует экологическому стандарту Евро-4.

7. Применение ионных жидкостей для обесеривания бензиновых фракций

ИЖ представляют собой класс органических солей с температурами плавления ниже 100-150 °С, находящиеся в жидком состоянии в широком интервале температур.

ИЖ обычно не смешиваются с органическими растворителями. Несмешиваемость с водой и органическими растворителями является важным технологическим свойством ИЖ, позволяющим создавать двухфазные системы, которые находят применение во многих областях.

В таблице 18 приведены результаты обессеривания БКК с использованием ИЖ на основе муравьиной, уксусной, бензойной кислот и анилина, пиперидина и диметиламина.

Таблица 18
Содержание ароматических соединений и серы в бензине
(исходная сера 240 ppm)

Компоненты ионных жидкостей	Содержание ароматических углеводородов в бензине, %	Содержание серы в бензине, ppm	Степень сероочистки, %
Муравьиная кислота и анилин	19	66	72,5
Уксусная кислота и пиперидин	24	110	54,2
Уксусная кислота и диэтиламин	21	80	66,7
Бензойная кислота и анилин	22	90	62,5

Полученная смесь после перемешивания с ИЖ легко расслаивался на рафинат (сероочищенный бензин) и экстракт, который состоит из ионной жидкости и растворенных в ней серосодержащих и ароматических углеводородов. Продолжительность экстракции составила 2 часа.

Наибольшую экстрагирующую способность проявляет ИЖ, полученная на основе муравьиной кислоты и анилина, позволяющая снизить содержание общей серы в БКК от 240 до 66 ppm и ароматических углеводородов от 25,6 до 19 % масс. Степень сероочистки БКК ИЖ анилиниумформиаом составила 72,5 %.

Степень обессеривания бензинов также зависит от кратности процесса. В таблице 19 представлены результаты трёхкратной очистки БКК ИЖ. При этом содержание общей серы снизилось от 240 до 30 ppm, меркаптановой серы – от 36,0 до 7,8 ppm, ароматических углеводородов – от 25,6 до 14,0 % при незначи-

тельном снижении октанового числа.

Таблица 19

Трёхкратная очистка БКК ИЖ (исходная сера 240 ppm)

Показатели	После очистки		
	однократной	двукратной	трехкратной
Содержание ароматических углеводородов, % масс.	19	16	14
Содержание общей серы, ppm	66	48	30
Содержание меркаптановой серы, ppm	30	18	7,8

8. Изучение процесса гидроизомеризации легкой фр. БПГ н.к.-90 °С с целью получения высокооктанового компонента бензина

Несмотря на ограничения по содержанию ароматических углеводородов, процесс каталитического риформинга по-прежнему остается определяющим процессом производства бензинов, так как является основным источником высокооктановых компонентов, а также водорода для установок гидроочистки. В связи с этим процесс риформинга прямогонного бензина с целью получения riformата целесообразно сочетать с процессами удаления бензола и изомеризации бензиновой фракции н.к.-90 °С БПГ.

Процесс риформинга протекает при высокой температуре 500-510 °С и значительном отрицательном тепловом эффекте. В таблице 20 представлена качественная характеристика широкой и узкой фракций прямогонного бензина, выделенного из смеси азербайджанской нефти.

Выход фр. н.к.-90 °С БПГ составляет 16,2 % масс. Содержание общей и меркаптановой серы незначительно и составляет 120 и 32 ppm соответственно.

В связи с тем, что сырьем процесса риформинга является тяжелая фракция прямогонного бензина 90-185 °С, то выделенная головная бензолообразующая фракция н.к.-90 °С прямогонного бензина добавляется либо в состав товарного бензина для улучшения его пусковых свойств, либо направляется на процесс изомеризации для получения высокооктанового изокомпонента

бензина.

Таблица 20
Качественная характеристика широкой
и узкой фракции БПГ

Показатели	Фр. н.к.-180°С БПГ	Фр. н.к.-90°С БПГ
Фракционный состав, °С:		
н.к. °С	42	41
10 % перегоняется при Т, °С:	67	47
50 %	102	61
90 %	154	78
к.к., °С	173	89
Выкипаемость, % об.	97	98
Содержание серы, ppm:		
общей	120	32
меркаптановой	6	8
ОЧМ	60	63
Выход фр. н.к.-90 °С, %		16,2
Углеводородный состав, % масс.:		
парафины	32,6	23,2
изопарафины	28,1	32,2
нафтены	30,2	40,0
ароматика	9,1	4,7

Процесс гидроизомеризации низкооктанового БПГ проведен на промышленных катализаторах: Al-Co-Mo, S-12, ГКД-205 при температурах 200-400 °С, избыточном давлении $H_2 P = 2-3$ МПа и $V_{об.} = 1$ ч⁻¹. Исследования проведены как на широкой, так и на узкой фракции БПГ. Результаты этих исследований представлены в таблице 21.

Таблица 21
Гидроизомеризация фр. н.к.-90 °С БПГ
на различных катализаторах

Показатели	Фр. н.к.-90 °С БПГ	V = 1,0 ч ⁻¹				
		Катализатор S-12		Катализатор Al-Co-Mo	Катализатор ГКД-205	
		P= 2,0 МПа		P= 2,0 МПа	P= 3,0 МПа	
		T = 200 °С	T = 400 °С	T= 200 °С	T = 200 °С	T = 400 °С
Содержание серы, ppm:						
общей	31	16	10	26	12	11
меркаптановой	8	1,8	1,0	5,6	4,9	4,5
ОЧМ, пункты	59	65	69	60	72	73

Как видно, при использовании Al-Co-Mo катализатора октановое число узкой фракции н.к.-90 °С БПГ повышается всего на 1 пункт, при этом содержание общей и меркаптановой серы снижается от 31 до 26 ppm и от 8 до 5,6 ppm соответственно.

Октановое число бензина, полученного при использовании катализатора S-12, повышается на 10 пунктов – от 59 до 69 п. по М.М., снижается содержание общей и меркаптановой серы до 10 и 1 ppm соответственно. Увеличение октанового числа полученных бензиновых фракций происходит, в основном, за счет изомеризации n-парафиновых углеводородов и дегидроциклизации нафтеновых углеводородов.

Использование катализатора ГКД-205 позволяет повысить ОЧ на 14 пунктов – от 59 до 73 по М.М. Содержание общей и меркаптановой серы снижается на 64,5 % и 43,8 % соответственно и составляет 11 и 4,5 ppm соответственно.

Таким образом, наилучшим катализатором для гидроизомеризации узкой фракции н.к.-90 °С БПГ с целью повышения ОЧ на 14 пунктов, является катализатор ГКД-205.

Полученные изомеризаты являются высокооктановыми компонентами автомобильных бензинов с низким содержанием сернистых соединений и вводятся в состав товарных бензинов в количестве 10-15 % об.

9. Изучение гидрогенизационных процессов нефтепереработки с целью облагораживания бензинов вторичного происхождения (бензина коксования)

В связи со значительным увеличением доли сернистых нефтей в общем количестве перерабатываемых нефтей и непрерывным ростом потребления малосернистых топлив – авиационных, автомобильных и дизельных, широко используются гидрогенизационные процессы. Применение этих процессов позволяет увеличить выработку и улучшить качество бензинов, регулировать на НПЗ соотношение вырабатываемых количеств моторных топлив, а также получать сырье для различных про-

цессов (риформинга, алкилирования и т.д.).

К гидрогенизационным процессам относятся:

– гидроочистка, целью которой является удаление сернистых соединений, непредельных углеводородов, а при более жестком режиме и гидрирование ароматических углеводородов до нафтенов;

– гидрообессеривание тяжелых нефтяных остатков, котельных топлив;

– собственный гидрокрекинг – каталитический крекинг более глубокого превращения сырья различного фракционного состава, в основном тяжелых сернистых дистиллятов и остатков с целью получения светлых нефтепродуктов – реактивного бензина и дизельного топлива.

В схемах нефтеперерабатывающих заводов топливно-химического профиля имеются установки по гидроочистке, гидрокрекингу, что позволяет перерабатывать вакуумные газойли, вторичные продукты термических и термоконтактных процессов, а также остаточных видов сырья. При этом гидроочистка может быть головным процессом комбинированных установок.

Использование этих процессов позволяет присоединить водород как к сырью, так и продуктам расщепления, что резко снижает протекание процессов полимеризации, поликонденсации, коксообразования, которые могут быть доведены до нуля.

Непосредственное присоединение водорода к молекулам исходного сырья может происходить только при наличии в них двойных и тройных связей. Наиболее легко насыщаются ацетиленовые, далее диеновые, а затем олефиновые углеводороды алифатического и циклического строения. Для насыщения ароматических углеводородов необходимо более высокое парциальное давления водорода.

Гидроочистка дистиллятов от сернистых соединений протекает более глубоко и менее избирательно. Сернистые соединения тормозят протекание реакции насыщения водородом непредельных углеводородов в результате захвата активных цен-

тров катализатора.

Удаление сернистых соединений приводит к увеличению моторесурсов двигателя, снижению или полному устранению коррозии аппаратуры при переработке и транспортировке гидроочищенных нефтяных фракций, улучшению цвета, запаха, их стабильности к смолообразованию при хранении, предотвращает загрязнение воздуха.

Реакция гидрогенолиза сернистых соединений характеризуются разрывом связи углерод-сера и насыщением водородом олефиновых связей. Основой процесса является то, что энергия связи C-S (227 кДж/моль) значительно меньше энергии связи C-C (332 кДж/моль). Помимо вышеуказанных реакций происходит частичное расщепление углеводородов и насыщение водородом образовавшихся непредельных углеводородов до парафинов. Однако, доля этих реакций невелика. Одновременно наблюдается гидрирование смол, азотистых и кислородсодержащих соединений, разрушение металлорганических соединений, изомеризация парафиновых и нафтеновых углеводородов. Эти реакции в зависимости от свойств катализатора наблюдаются в той или иной мере при любых условиях обессеривания. Однако, необходимо отметить, что при глубоком обессеривании происходит сравнительно малая степень гидрирования. Так, при $T = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ атм.}$, массовой скорости подачи сырья – $5,0\text{ ч}^{-1}$ насыщаются только 20 % непредельных углеводородов при 80 % глубине обессеривания. При более жестких условиях и той же массовой скорости подачи сырья глубина гидрирования непредельных углеводородов повышается до 85 % при относительно небольшом изменении глубины гидрирования сернистых соединений.

Правильный подбор условий гидрогенизационных процессов может полностью предотвратить коксообразование, стабилизировать активность и селективность действия катализаторов гидрогенизационных процессов.

Наиболее глубокой формой гидрогенизационных процессов

является гидрокрекинг, целью которого является получение светлых нефтепродуктов. Причем, в зависимости от расхода водорода и режима можно ориентировать процесс на получение максимального выхода бензина или реактивного и дизельного топлива. Процесс, как правило, двухступенчатый: на первой стадии используются сероустойчивые катализаторы типа катализаторов гидроочистки, одновременно происходит гидрооблагораживание сырья при его частичном разложении. На второй ступени на гидрокрекирующих катализаторах, содержащих металлы VI и VIII групп (Co, Ni, W, Mo, Pt) на носителях (алюмосиликаты аморфного типа или цеолиты) происходит превращение сырья до требуемой глубины. Обе ступени характеризуются высоким парциальным давлением водорода (15-20 МПа) и температурной 400-450 °С. Традиционными катализаторами гидроочистки являются алюмо-кобальт-молибденовые (АКМ) и алюмо-никель-молибденовые (АНМ), как уже было указано выше. Гидрирующими компонентами являются кобальт, никель и молибден, нанесенные в виде оксидов на оксид алюминия. Алюмо-кобальт-молибденовый катализатор способствует глубокому обессериванию и обессмоливанию прямогонных дистиллятов и дистиллятов вторичного происхождения при сравнительно мягких условиях: температуре 400-420 °С, давлении 15-20 атм. При этом удаляются не только сернистые соединения, но и значительная часть непредельных углеводородов, уменьшается на 5-10 % содержание ароматических углеводородов.

Условия очистки зависят от характера исходного сырья и требований к качеству очищаемого продукта. Так, более легкие дистилляты, например, бензины легче подвергаются гидроочистке в соответствии с характером содержащихся в них сернистых соединений (меркаптаны, сульфиды), и более низким содержанием низкомолекулярных непредельных углеводородов. С утяжелением сырья в нем появляются более стабильные сернистые соединения (тиофены) и трудно гидрируемые непредельные углеводороды, если это сырье вторичного происхож-

дения. В тоже время при утяжелении сырья требования к содержанию серы в гидроочищенном продукте снижаются. Расход водорода на гидроочистку также связан с происхождением сырья и содержанием в нем серы. Содержание серы в прямогонных бензинах даже высокосернистых нефтей относительно невелико – 0,12 %, а в бензинах замедленного коксования составляет 0,6 %, поэтому расход водорода в первом случае составляет 0,05-0,07 %, а во втором – 0,54-0,64 %.

Бензины вторичного происхождения, в частности бензин коксования может быть использован в качестве сырья риформинга после глубокого облагораживания.

В связи с этим изучен процесс двухстадийной гидроочистки бензина коксования как сырья для процесса риформинга для увеличения сырьевых ресурсов с использованием промышленных катализаторах гидроочистки (ГКД-205 и S-12) с целью максимального снижения непредельных и сернистых соединений, а также других нежелательных компонентов.

Бензин коксования, вырабатываемый на Нефтеперерабатывающем заводе имени Гейдара Алиева, в основном используется как компонент товарного бензина. Однако, в связи с дефицитом прямогонного бензина, используемого в качестве сырья риформинга, целесообразно использовать бензин коксования после предварительного гидрооблагораживания в качестве сырья риформинга.

Известно, что гидроочистку бензинов термических процессов (кокования, каталитического крекинга) осуществлять значительно труднее по сравнению с прямогонными фракциями, так как они содержат большое количество непредельных углеводородов, в том числе диеновых, а также серо- и азотсодержащих соединений.

Содержание серы в бензине коксования (партия 1), полученного из смеси малосернистых нефтей, составляет 0,145 %, олефинов – 34 %, что не позволяет использовать этот бензин в качестве сырья риформинга, так как допустимое содержание серы в бензине, подвергнутом гидроочистке, должно быть не более

0,003 % (30 ppm.)

Для снижения содержания серы и непредельных углеводородов в бензине коксования проведена гидроочистка на промышленном алюмоникельмолибденовом катализаторе ГКД-205.

Как известно, устойчивость сернистых соединений повышается с увеличением молекулярной массы дистиллятов, и так как бензин коксования (партия 1) имеет невысокую молекулярную массу (107) и в его составе содержатся меркаптаны – RSH – и дисульфиды – R₁-S-R₂ – то это позволят вести процесс гидроочистки в достаточно мягких условиях – температуре 350-400 °С и давление – 3,0-5,0 МПа.

Процесс гидроочистки бензина коксования (партия 1) был проведен установке проточного типа в атмосфере циркулирующего водородсодержащего газа на стационарном слое катализатора ГКД-205. Катализатор был прокален при температуре 450 °С, затем восстановлен при той же температуре водородом при P = 2,0 МПа. В промышленных условиях подготовка (прокалка) и регенерация этого катализатора проводилась в условиях: регенерация P = 2,2 МПа, T = 500 °С, прокалка P = 1,9 МПа, T = 500 °С.

Была проведена гидроочистка бензина коксования (партия 1) при разных температурах (350-400 °С) и давлениях водородсодержащего газа (3,0-5,0 МПа). Установили, что оптимальным является давление 5,0 МПа. Материальный баланс процесса гидроочистки бензина коксования (партия 1) при P = 5,0 МПа, V = 1,0 ч⁻¹ представлен ниже:

	350 °С	380 °С	400 °С
Взято:			
Бензин коксования, %	100,0	100,0	100,0
H ₂ содержащий газ	1,2	1,2	1,2
Итого:	101,2	101,2	101,2
Получено:			
Гидроочищенный бензин	98,0	97,0	96,0
Газ углеводородный	1,8	2,0	2,3
Потери:	1,4	2,2	2,9

Итого: 101,2 101,2 101,2

После процесса гидроочистки в составе бензина идентифицирован состав олефинов и определялось содержание общей серы рентгенофлуоресцентным методом на аппарате.

Как видно, выход гидроочищенного бензина при повышении температуры понижается на 1-2 %, а количество углеводородного газа несколько увеличивается. Анализ газа показывает, что в его составе находятся в основном этан, пропан, бутан и некоторые другие компоненты.

Материальный баланс процесса гидроочистки бензина коксования (партия 1) при давлении водородсодержащего газа $P = 4,0$ МПа и $V = 1,0$ ч⁻¹ представлен ниже:

	350 °C	380 °C	400 °C
Взято:			
Бензин коксования, %	100,0	100,0	100,0
H ₂ содержащий газ, %	1,4	1,4	1,4
Итого:	101,4	101,4	101,4
Получено:			
Гидроочищенный бензин	98,5	98,2	97,8
Газ углеводородный:	1,0	1,5	1,9
C ₂ H ₆	6,35	5,15	4,48
C ₂ H ₄	4,12	6,54	8,89
C ₃ H ₈	26,20	30,13	33,14
C ₃ H ₆	2,7	3,1	3,24
i-C ₄ H ₁₀	6,73	10,7	11,95
n-C ₄ H ₁₀	38,05	26,95	22,90
i-C ₅ H ₁₂	9,22	10,85	10,88
n- C ₅ H ₁₂	6,63	6,58	4,52
Потери:	1,9	1,7	1,7
Итого:	101,4	101,4	101,4

При снижении давления водорода от 5,0 до 4,0 МПа выход гидроочищенного бензина коксования (партия 1) несколько повышается. Ниже представлена качественная характеристика гидроочищенного бензина коксования (партия 1) при $P = 5,0$

МПа и $V = 1,0 \text{ ч}^{-1}$.

	350 °C	380 °C	400 °C
Пропущено:			
Сырье, мл	400	200	200
H ₂ -содержащий газ, л	204	215	100
Получено:			
Катализат, г	143,2	141,8	140,6
Выход, %	98,0	97,0	96,0
Молекулярная масса	103,7	100,2	94,6
Плотность, ρ_4^{20}	0,725	0,729	0,727
Иодное число, г J ₂ /100 г бензина	0,79	0,75	0,71
Содержание непредельных	0,32	0,29	0,26
Степень гидрирования не- предельных соединений	98,93	98,98	99,03
Содержание серы в % масс.	0,0041	0,0042	0,0044
Степень обессеривания, %	97,17	97,18	96,97
Содержание свинца, г/см ³	0,0019	0,0018	0,0017
Деметаллизация, %	71,21	72,72	74,24
Октановое число по М.М.	64	63,5	63

Как видно, непредельные углеводороды практически нацело гидрируются при температуре 350-400 °C, при этом степень гидрирования бензина коксования (партия 1) составляет 99,03 %.

Необходимо отметить, что гидрогенолиз сернистых соединений наиболее полно протекает при температуре 350 °C и составляет 97,17 %.

Следовательно, выбранные условия гидроочистки в данном диапазоне благоприятно влияют как на процессе гидрирования непредельных соединений, так и на процессе гидрообессеривания, то есть они позволяют снизить содержание непредельных и сернистых соединений в пределах допустимых норм.

В процессе гидроочистки происходит также и деметаллизация бензина коксования.

В связи с гидрированием олефиновых углеводородов октановое число бензина уменьшаются на 4 пункта, с 67 пунктов по моторному методу до 63 пунктов по моторному методу, так как полученные парафиновые углеводороды имеют более низкие октановое числа, чем олефиновые углеводороды.

10. Влияние физических воздействий (кавитации) на процесс алкоксиалкилирования

Для интенсификации нефтехимических процессов в настоящее время применяются различные виды физического воздействия, в частности ультразвуковая кавитация. Изучено влияние ультразвуковой кавитации на процесс алкоксиалкилирования легкой фракции бензина коксования этанолом.

Сырье – фр. н.к.-85 °С БК, содержащая олефинов 26,33 % и общей серы 875 ppm с ОЧМ 70 п. с числом атомов углерода C₄-C₈.

Процесс алкоксиалкилирования узкой фракции БК этанолом в объёмном соотношении 5 : 3 проводился на венгерской установке проточного типа со стационарным слоем цеолитсодержащего катализатора (наполнитель NaY) при T = 80-90 °С, V = 0,5 ч⁻¹, P = 0,2-0,3 МПа. Максимальный выход жидких продуктов – 93,6 % наблюдался при температуре 80 °С и V = 0,5 ч⁻¹. Полученный катализат – продукт алкоксиалкилирования этанола и фр. н.к.-85 °С БК представляет собой алкилэтиловые эфиры соответствующих олефиновых углеводородов

С целью интенсификации процесса алкоксиалкилирования – повышения выхода эфиров, уменьшения коксообразования, увеличения ОЧ и изучалось влияние ультразвуковой кавитации на данный процесс.

Кавитационную обработку реакционной смеси (н.к.-85 °С БК и этанола) проводили на приборе UP 200 st «hielsher», рабочая частота 26 Hhz, температурный диапазон 5-40 °С, мощность 32-44 W, время обработки – 50 мин. В таблице 22 приведен материальный баланс алкоксиалкилирования.

Таблица 22

**Материальный баланс процесса
алкоксиалкилирования н.к.-85 °С БК с этанолом**

Температура, °С	70	80	90
Взято (% масс.):			
Фр. н.к.-85°С БК	62,5	62,5	62,5
этанол	37,5	37,5	37,5
Итого:	100	100	100
Получено (% масс.):			
Катализат, % масс.	94,3	98,2	94,0
Газ	5,35	1,44	5,55
Кокс + потери	0,35	0,36	0,45
Итого	100	100	100

Установлено, что выход жидких продуктов, полученных при кавитационной обработке исходного сырья, увеличился на 1,8-4,6 %, коксообразование уменьшилось на 50-55 % по сравнению с процессами без кавитации. Содержание общей серы в катализате до и после кавитации практически не изменилось и составило 547 ppm.

11. Улучшение экологических и моторных характеристик компонентов товарных бензинов путем введения в их состав оксигенатов

Известно, что одной из наиболее крупных областей использования энергоресурсов является транспорт, который ориентирован преимущественно на использование жидких топлив из нефти, отличающихся высокими энергетическими характеристиками и относительно простой технологией получения. Но запасы жидких энергоносителей (нефти) не так велики, как ресурсы твердого органического сырья, что приводит к изысканию альтернативных источников энергии на базе сырья ненефтяного происхождения.

В связи с этим исследован процесс алкоксиалкилирования БКК биоэтанолом (содержание этанола – 97,8 %), полученным ферментацией сельскохозяйственных отходов.

Результаты алкоксиалкилирования фракций н.к.-130 °С и н.к.-200 °С представлены в таблице 23.

Таблица 23

**Материальный баланс процесса алкоксиалкилирования
фракции н.к.-130 °С (2 : 1) и
фракции н.к.-200 °С (3 : 1) БКК биоэтанолом**

Показатели	Температура, °С / давление, МПа					
	70/0,1	70/0,2	80/0,1	80/0,2	90/0,1	90/0,2
Сырье – фракция н.к.-130 °С						
Получено, % масс.						
катализат	99,8	97,3	99,7	97,0	99,7	96,8
в том числе алкилэфир	14,43	15,65	13,08	15,98	13,00	16,37
потери	0,2	2,7	0,3	3,0	0,3	3,2
Степень превращения непредельных углеводородов, %	44,25	48,0	40,1	49,0	39,87	50,2
Сырье – фракция н.к.-200 °С						
Получено, % масс.						
катализат	97,9	97,1	97,2	96,8	96,4	95,7
в том числе алкилэфир	9,34	6,5	9,76	6,27	7,04	5,95
потери	2,1	2,9	2,8	3,2	3,6	4,3
Степень превращения непредельных углеводородов, %	40,2	28,0	42,0	27,0	30,3	25,6

Большой выход алкилэфиров достигается при использовании фракции н.к.-130 °С вследствие большего содержания в ней непредельных углеводородов – до 23,3 % масс.

Таким образом, целесообразно проводить алкоксиалкилирование фракции н.к.-130 °С БКК. Октановое число продукта алкоксиалкилирования в этом случае составляет 86 п. по М.М. При смешении этой фракции с фракцией БКК 130- 200 °С с октановым числом 83 п. по М.М., получают бензин с октановым числом 85 п. по М.М.

В настоящее время в связи с ухудшением экологии окружающей среды и увеличением спроса на высококачественные моторные топлива остро стоит проблема использования альтернативных источников для получения моторных топлив, к которым относятся природные, попутные и нефтезаводские газы, содержащие низкомолекулярные углеводороды C₂-C₅.

Результаты исследования по совместному превращению узкой фракции н.к.-85 °С БР газами C₃-C₄ КК на катализаторе Омникат-210П при температурах 250-480 °С и V = 1,0 ч⁻¹ представлены в таблице 24.

Таблица 24
Процесс превращения фр. н.к.-85 °С БР
газами С₃-С₄ КК (Омникат-210П)

Взято, % масс.	Температура, °С						
	200 °С	250 °С	300 °С	350 °С	400 °С	450 °С	480 °С
фр. н.к.-85 °С БР	65,4	65,4	65,4	65,4	65,4	65,4	65,4
газы С ₃ -С ₄ КК	34,6	34,6	34,6	34,6	34,6	34,6	34,6
Получено (% масс.):							
газ	26,5	21,6	23,7	24,6	26,0	27,4	28,9
катализат	71,3	76,4	74,2	72,3	71,9	70,4	69,1
кокс + потери	2,2	2,0	2,1	2,0	2,1	2,2	2,0
Прирост жидких продуктов	9,0	16,8	13,5	10,6	9,9	7,6	5,7

С увеличением температуры прирост жидких продуктов уменьшается от 16,8 до 5,7 %. Максимальный прирост бензиновых фракций 16,8 % наблюдался при температуре 250 °С.

Октановое число бензина, полученного при взаимодействии фр. н.к.-85 °С бензина риформинга с газами С₃-С₄ КК увеличилось по сравнению с исходной бензиновой фракцией БР на 1,5 пункта по М.М.

Результаты проведенных исследований взаимодействия фр. н.к.- 85 °С БК с газами С₃-С₄ КК на Омникат-210П представлены в таблице 25.

Как видно из таблицы 25, выход катализата – бензиновой фракции – проходит через максимум (72,4 %) при 250 °С, при этом прирост жидких продуктов составил 10,7 % масс.

Таблица 25
Материальный баланс процесса взаимодействия фр. н.к.-
85 °С БК с газами С₃-С₄ КК на катализаторе Омникат-210П

Показатели	Температура, °С						
	200 °С	250 °С	300 °С	350 °С	400 °С	450 °С	480 °С
Взято, % масс.:							
фр. н.к.-85 °С БК	65,4	65,4	65,4	65,4	65,4	65,4	65,4
газы С ₃ -С ₄ КК	34,6	34,6	34,6	34,6	34,6	34,6	34,6
Получено, % масс.:							
газ	30,9	25,6	26,5	27,9	28,6	29,8	31,4
катализат	67,0	72,4	71,5	70,0	69,2	68,0	66,3
кокс + потери	2,1	2,0	2,0	2,1	2,2	2,2	2,3
Прирост жидких продуктов	2,5	10,7	9,3	7,0	5,8	3,9	1,4
Прирост ОЧ	1,0	2,0	2,0	1,5	1,5	1,0	1,0

Составлены топливные композиции на основе базовых ком-

понентов бензина и оксигенатов, полученных при взаимодействии метилового спирта и бутан-дивинильной фракции пиролиза при оптимальных условиях: $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 3\text{ МПа}$ и $V = 1\text{ ч}^{-1}$. Октановое число полученной добавки составляет 140 п. по исследовательскому методу (таблица 26).

Таблица 26

Состав товарных бензинов с вовлечением оксигенатов, полученных при взаимодействии метилового спирта и бутан-дивинильной фракции пиролиза

Состав, %	Смесь № 1	Смесь № 2	Смесь № 3	Смесь № 4	Смесь № 5
БКК	45	45	45	43	40
БР	45	42	40	40	40
Изомеризат БПГ	4	5	5	5	5
Оксигенаты	6	8	10	12	15
ОЧИ бензина	93,6	94,4	95,3	96,3	97,8
ОЧМ бензина	83,6	84,4	85,3	86,3	86,7

По результатам проведенных исследований ниже представлена блок схема получения автомобильного бензина Евро-5 (рисунок 3).

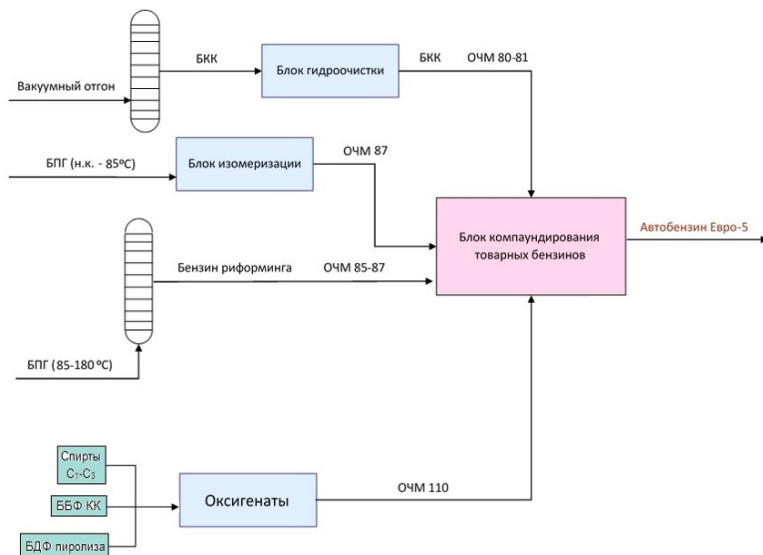


Рисунок 3. Блок схема получения автомобильного бензина Евро-5

Таким образом, выше были представлены различные варианты для производства высокооктановых товарных бензинов с вовлечением в их состав базовых компонентов (БКК, БР, БПГ), алкилатов, изомеризатов, а также кислородсодержащих соединений.

В настоящее время в Азербайджане имеются мощности по производству кислородсодержащих соединений – изопропилового спирта и метанола (завод AzMeCo, мощностью 2000 т в сутки). Применение данных оксигенатов и эфиров на основе спиртов C₁-C₃, бутан-бутиленовой фракции каталитического крекинга и бутан-дивинильной фракции пиролиза (МТБЭ, ЭТБЭ, i-ПТБЭ и др.) делает возможным производство бензинов, соответствующих экологическим стандартам Евро-4, Евро-5.

ВЫВОДЫ

1. Разработан процесс получения высокооктановых кислородсодержащих добавок (оксигенатов) к автомобильным бензинам на базе одноатомных спиртов C₁-C₃, технического изобутилена, ББФ КК и БДФ пиролиза с применением промышленных цеолитсодержащих катализаторов.
2. Определены оптимальные условия процесса синтеза оксигенатов на базе изобутилена и метанола на катализаторе Цеокар-600: T = 120 °C, P = 2, 5 МПа, V = 1 ч⁻¹, при которых максимальный выход катализата и МТБЭ составил 91,9 и 78,9 % масс. соответственно. Найдено, что при введении в состав БКК и БПГ до 11 % синтезированной добавки ОЧ бензинов повышается на 3-4 и 6-7 пунктов соответственно.
3. Впервые установлена возможность получения кислородсодержащих добавок на базе одноатомных спиртов C₁-C₃ и БДФ пиролиза с содержанием бутиленов до 56,77 % масс. Изучено влияние основных технологических параметров процесса на выход и качество добавок. Определено, что максимальный выход добавки составляет 58,7 % масс., в том числе 27,7 % масс. МТБЭ и 18,1 %

масс. 1,3-диметоксибутана при оптимальных условиях: $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 3\text{ МПа}$ и $V = 1\text{ ч}^{-1}$, при этом октановое число добавки составляет 121 пункт по И.М. [21].

4. Разработана рецептура получения высокооктановых автомобильных бензинов с ОЧИ 92-95 пунктов с вовлечением 7-11 % добавки, синтезированной на базе метанола и БДФ пиролиза. В случае введения в состав бензинов 7-11 % добавки, полученной на базе смеси спиртов C_1-C_3 и БДФ пиролиза, возможно получение высокооктановых бензинов с ОЧИ 95-97 пунктов.
5. Установлено, что с повышением молекулярной массы одноатомных спиртов увеличивается как выход от 89 до 95 % масс., так и октановые числа оксигенатной добавки (117 п. до 125 п. по И.М.).
6. Разработаны альтернативные методы сероочистки бензинов с использованием ИЖ при сохранении ОЧ бензинов. Наибольшую экстрагирующую способность при идентичных условиях проявляет ИЖ, полученная на основе муравьиной кислоты и анилина, позволяющая снизить содержание общей серы в БКК от 240 до 66 ppm и ароматических углеводородов от 25,6 до 19 % масс. Степень сероочистки БКК ионной жидкостью анилиниумформиаом была максимальной и составила 72,5 % [4].
7. Разработан метод снижения общей серы в БКК без снижения ОЧ путем селективной гидроочистки тяжелой фр. БКК $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ -к. к. на промышленных катализаторах гидроочистки. При этом содержание общей серы в тяжелой фр. БКК снижается от 380 до 90 ppm. При смешении легкой и тяжелой фракций по балансу содержание серы в бензине КК снизилось до 85 ppm. Потери по ОЧ составляют не более 0,5-0,8 пункта.
8. Изучено влияние ультразвуковой кавитации на процесс алкоксиалкилирования фр. н.к.-85 $^{\circ}\text{C}$ БК этанолом при $T = 70-90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V = 0,5\text{ ч}^{-1}$ и времени обработки 50 мин. Установлено, что выход алкилэтиловых эфиров увели-

- чился на 50,8 %, ОЧ на 6 пунктов, коксообразование уменьшилось на 50-55 % по сравнению с процессами без кавитации [26].
9. Изучен процесс гидроизомеризации легкой фр. БПГ н.к.-90 °С для получения высокооктанового компонента бензина на катализаторе ГКД-205 при 200-400 °С, давлении $H_2 P = 2-3$ МПа и $V_{об.} = 1$ ч⁻¹. При этом ОЧМ изомеризата увеличилось на 14 п. – от 59 до 73 пунктов.
 10. Изучен процесс алкилирования ББФ КК на катализаторе Омникат-210П для получения высокооктановых компонентов моторных топлив при $T = 200-300$ °С и $V_{об.} = 100-150$ ч⁻¹. Выход алкилата при этом составил 82,2 % масс. с ОЧМ 85-86 пунктов. При использовании в качестве катализатора катионообменной смолы (КУ-2) при $T = 100$ °С октановое число алкилата составило 108-109 пунктов по И.М.
 11. Себестоимость высокооктановой оксигенатной добавки полученной на базе метанола с ББФ КК и БДФ пиролиза составляет 406,04 ман./тонн (на основе ББФ) и 735,42 ман./тонн (на основе БДФ).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

1. Мамедова, Т.А. Кислородсодержащие добавки к автомобильным бензинам. Сообщение I. Простые и сложные эфиры / Т.А. Мамедова, Г.Т. Фархадова, Н.К. Гугленко, Э.Р. Бабаев, С.Г. Юнусов // Химический журнал Грузии, – Тбилиси: – 2004. т. 4, № 1, – с. 54-57.
2. Гусейнова, А.Д. Высокооктановые добавки к автомобильным бензинам на базе одноатомных спиртов C_1-C_3 и олефиносодержащих газов каталитического крекинга / А.Д. Гусейнова, С.Г. Юнусов, Т.А. Мамедова, И.С. Гусейнова // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, – Баку: – 2005. № 2, – с. 52-55.

3. Гусейнова, И.С. Алкилирование легкой фракции бензина риформинга и каталитического крекинга на гетерогенном катализаторе / И.С. Гусейнова, С.Г. Юнусов, А.Д. Гусейнова, А.А. Касимов, Н.Р. Алиева // Азербайджанский химический журнал, – Баку: – 2007. № 2, – с. 153-156.
4. Азизов, А.Г. Применение ионных жидкостей в процессе получения высококачественных экологически чистых автомобильных бензинов / А.Г. Азизов, А.Д. Гусейнова, М.Д. Ибрагимова, Н.Г. Азмамедов, И.С. Гусейнова, Э.З. Эйвазов, С.Г. Юнусов // Нефтепереработка и нефтехимия, – Москва: – 2007. № 6, – с. 25-27.
5. Гусейнова, И.С. Алкилирование бензольной фракции бензина риформинга на цеолитсодержащем катализаторе / И.С. Гусейнова, Л.М. Мирзоева, С.Г. Юнусов, А.Д. Гусейнова, Р.А. Ашрафов // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, – Баку: – 2008. № 3-4, – с. 208-212.
6. Гусейнова, А.Д. Экологически безопасные бензины – залог чистоты воздуха / А.Д. Гусейнова, Л.М. Мирзоева, С.Г. Юнусов, И.С. Гусейнова // Азербайджанское нефтяное хозяйство, – Баку: – 2009. № 1, – с. 65-69.
7. Hüseynova, A.C. Ekoloji təmiz avtomobil benzini komponentlərinin alınması / A.C. Hüseynova, L.M. Mirzoyeva, İ.S. Hüseynova, S.H. Yunusov, R.Ə. Əşrəfov // Azərbaycan neft təsərrüfatı jurnalı, – Bakı: – 2009. № 10, – s. 51-55.
8. Гусейнова, А.Д. Изучение возможностей снижения содержания бензола в бензинах риформинга / А.Д. Гусейнова, Л.М. Мирзоева, С.Г. Юнусов, И.С. Гусейнова, Р.А. Ашрафов // Азербайджанское нефтяное хозяйство, – Баку: – 2010. № 2, – с. 55-58.
9. Ашрафов, Р.А. Современные требования к экологически чистым высокооктановым автомобильным бензинам / Р.А. Ашрафов, Ю.Н. Оруджев, А.Д. Гусейнова, Л.М. Мирзоева, С.Г. Юнусов, И.С. Гусейнова // Экология и водное хозяйство, – Новочеркасск: 2010. № 3, – с. 20-29.

10. Юнусов, С.Г. Математическое описание процесса гидроочистки легкой фракции бензина каталитического крекинга / С.Г. Юнусов, И.С. Гусейнова, А.Д. Гусейнова, Р.П. Джафаров, Л.М. Мирзоева // Химия и технология топлив и масел, – 2012. № 1, – с. 28-30.
11. Гусейнова, А.Д. Окислительное обессеривание пероксидом водорода бензинов каталитического крекинга, вырабатываемых из смеси бакинских нефтей / А.Д. Гусейнова, Л.М. Мирзоева, С.Г. Юнусов, М.Ф. Аббасов, И.С. Гусейнова // Нефтехимия, – Москва: – 2012. т. 52, № 2, – с. 146-149.
12. Джафаров, Р.П. Оптимизация процесса снижения содержания бензола путем взаимодействия узких фракций бензина риформинга / Р.П. Джафаров, Л.М. Мирзоева, С.Г. Юнусов, Дж.И. Азизов, И.С. Гусейнова, Р.А. Ашрафов, Х.И. Талыбова, Ал.Г. Аллахвердиев // Нефтепереработка и нефтехимия, – Москва: – 2012. № 12, – с. 16-18.
13. Халафова, И.А. Исследование процесса каталитической облагораживания бензиновой фракции / И.А. Халафова, А.Д. Гусейнова, Ф.М. Поладов, С.Г. Юнусов // Химия и технология топлив и масел, – Москва: – 2012. № 4, – с. 24-26.
14. Мирзоева, Л.М. Оксигенаты – как высокооктановые добавки к автомобильным бензинам / Л.М. Мирзоева, С.Г. Юнусов, В.Х. Мирзабекова, И.А. Халафова // Экоэнергетика, – Баку: – 2012. № 4, – с. 15-27.
15. Гусейнова, А.Д. Этерификация биоэтанолам бензинов каталитического крекинга / А.Д. Гусейнова, Л.М. Мирзоева, С.Г. Юнусов, И.С. Гусейнова, Х.И. Талыбова, Ш.Н. Абдулова // Химия технология топлив и масел, – Москва: – 2013. № 5, – с. 17-22.
16. Юнусов, С.Г. Компаундирование бензиновых фракций для получения высокооктановых товарных бензинов, отвечающих современным требованиям / С.Г. Юнусов, Р.П. Джафаров, Х.И. Талыбова, Н.К. Андрущенко, Л.М.

- Мирзоева // Азербайджанский химический журнал, – Баку: – 2014. № 1, – с. 83-87.
17. Юнусов, С.Г. Синтез высокооктановых добавок к автомобильным бензинам на базе метанола и бутандивинильной фракции от процесса пиролиза // – Баку: Процессы нефтехимии и нефтепереработки, – 2014. т. 15, № 4 (60), – с. 364-368.
 18. Юнусов, С.Г. Получение экологически чистого автомобильного бензина на базе сырья, вырабатываемого в Азербайджане / С.Г. Эльдарова, А.Д. Гусейнова, М.Н. Джавадова // Азербайджанское нефтяное хозяйство, – Баку: – 2015. № 3, – с. 35-39.
 19. Гусейнова, А.Д. Окислительное обессеривание бензиновой фракции пероксидом водорода в присутствии Мо-содержащего катализатора / А.Д. Гусейнова, Л.М. Мирзоева, С.Г. Юнусов, И.С. Гусейнова, М.Ф. Аббасов, Н.К. Андрущенко // Нефтепереработка и нефтехимия, – Москва: – 2016. № 10, – с. 26-29.
 20. Юнусов, С.Г. Высокооктановые добавки к автомобильным бензинам на базе спиртов C_1 - C_2 и бутандивинильной фракции пиролиза // – Москва: Нефтехимия, – 2016. том 56, № 5, – с. 510-513.
 21. Yunusov, S.G. Hydrogenation and hydroisomerization of the benzene fraction b.p.-90 °C isolated from stable platformate using industrial catalysts // – Baku: PPOR, – 2017. v. 18, № 3, – p. 243-249.
 22. Юнусов, С.Г. Получение топливных оксигенатов на базе метанола и узкой фракции бензина коксования, вырабатываемого из смеси азербайджанских сортов нефти // – Сумгайыт: Sumqayıt Dövlət Universiteti. Elmi Xəbərlər, – 2018. т. 18, № 1, – с. 41-44.
 23. Юнусов, С.Г. Увеличение ресурсов моторных топлив путем алкилирования вторичных бензинов газами C_3 - C_4 процесса каталитического крекинга // – Баку: Azərbaycan Ali Texniki Məktəblərinin Xəbərləri, – 2018. т. 20, №

- 3(113), – с. 31-36.
24. Ибрагимова, М.Д. Применение ионных жидкостей для обессеривания бензиновых фракций / М.Д. Ибрагимова, Л.М. Мирзоева, В.А. Нагиев, С.Г. Юнусов, Н.К. Андрущенко, Г.Д. Гусейнов // Химия и технология топлив и масел, – Москва: – 2018. № 4, – с. 28-32.
 25. Мирзоева, Л.М. Применение ультразвуковой кавитации в реакции этерификации узкой фракции бензина коксования этанолом / Л.М. Мирзоева, С.Г. Юнусов, Н.К. Андрущенко, А.З. Алиева // Нефтехимия, – Москва: – 2018. т. 58, № 4, – с. 464-468.
 26. Юнусов, С.Г. Окислительное обессеривание бензиновых фракций азербайджанских нефтей / С.Г. Юнусов, Н.К. Андрущенко, З.Б. Бабаева, Х.И. Талыбова, С.Ф. Ахмедбекова, Л.М. Мирзоева // *Azərbaycan Neft Təsərrüfatı*, – Баку: – 2020. № 5, – с. 48-52.
 27. Гусейнова, А.Д., Мирзоева, Л.М., Юнусов, С.Г., Гусейнова, И.С. Гидроочистка бензина каталитического крекинга, полученного из смеси азербайджанский нефтей, на двухслойной каталитической системе // IX школы-конференции молодых ученых по нефтехимии к 100-летию со дня рождения академика Х.М. Миначева, – Звенигород: – 7-10 октябрь, – 2008, – с. 52.
 28. Гусейнова, А.Д., Мирзоева, Л.М., Юнусов, С.Г. Гусейнова, И.С., Аббасов, М.Ф. Получение бензина каталитического крекинга с низким содержанием серы // Тезисы докладов VII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, посвященной 80-летию Института нефтехимических процессов НАН Азербайджана, – Баку: – 29 сентябрь – 2 октябрь, – 2009, – с. 44-45.
 29. Гусейнова, А.Д., Мирзоева, Л.М., Юнусов, С.Г., Гусейнова, И.С. Селективная очистка бензинов каталитического крекинга на промышленных катализаторах гидроочистки // Докл. симпозиум «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки», – Баку: – 28-

- 30 сентября, – 2010, – с. 194-195.
30. Hüseynova, A.C., Hüseynova, İ.S., Mirzəyeva, L.M., Yunusov, S.H., Əşrəfov, R.Ə., Əliyeva, N.R. Katalitik krekinq benzinin yüngül fraksiyası və bioetanol əsasında yüksəkoktanlı əlavənin alınması // Əli Quliyev adına konfrans, – Bakı: – 14 iyun, – 2012, – s. 97.
 31. Рустамов, М.И., Гусейнова, А.Дж., Гусейнова, И.С., Мирзоева, Л.М., Юнусов, С.Г., Ашрафов, Р.А., Казымова, А.Н., Гаджиева, Г.В., Азизов, А.Г. Пути снижения содержания бензола в составе бензина риформинга // VIII Бакинской международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, – Баку: – 3-6 октября, – 2012, – с. 428-429.
 32. Гусейнова, И.С., Мирзоева, Л.М., Юнусов, С.Г., Казимова, А.Н., Алиева, Н.Р., Гусейнова, А.Д., Рустамов, М.И. Получение автомобильного бензина перспективного качества // 1st International Chemistry and Chemical Engineering Conference, – Baku: – 17-21 April, – 2013, – с. 683-686.
 33. Гусейнова, А.Д., Алиева, С.Г., Мирзоева, Л.М., Юнусов, С.Г., Гусейнова, И.С., Талыбова, Х.И., Андриющенко, Н.К., Бабаева, Ф.А. Получение экологически чистого компонента товарного бензина с низким содержанием бензола // Материалы республиканской научно-практической конференции, посвященной 100-летию академика С.Д. Мехтиева, – Баку: – 2014, II том, – с. 236-241.
 34. Гусейнова, А.Д., Ибрагимова, М.Д., Мирзоева, Л.М., Юнусов, С.Г., Нагиев, В.А., Гусейнова, И.С., Андриющенко, Н.К. Обессеривание бензиновых фракций ионными жидкостями // IX Бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, – Баку: – 4-5 октября, – 2016, – с. 141.
 35. Гусейнова, А.Д., Гусейнова, И.С., Мирзоева, Л.М., Юнусов, С.Г., Алиева, Н.Р., Гейдарова, Ш.Т., Бабаева, З.В. Исследование процесса получения высокооктаново-

- го компонента на основе бензина каталитического крекинга и биоэтанола // IX Бакинская международная Ма-медалиевская конференция по нефтехимии, – Баку: – 4-5 октября, – 2016, – с. 186.
36. Юнусов, С.Г., Мирзоева, Л.М., Андрющенко, Н.К, Гейдарова, Ш.Т., Бабаева, З.Б. Синтез высокооктановых кислородсодержащих добавок на базе бутандивинильной фракции пиролиза и смесей одноатомных спиртов C_1-C_3 // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященной 100-летию юбилею академика Б.К. Зейналова, – Баку: – 29-30 июня, – 2017, – с. 118.
37. Юнусов, С.Г., Мирзоева, Л.М., Алиева, А.З., Андрющенко, Н.К, Гейдарова, Ш.Т., Бабаева, З.Б. Изучение влияния ультразвуковой кавитации на процесс этерификации легкой фракции бензина коксования этанолом // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященной 100-летию юбилею академика Б.К. Зейналова, – Баку: – 29-30 июня, – 2017, – с. 168.
38. Юнусов, С.Г., Андрющенко, Н.К., Керимова, А.Н., Бабаева, З.Б., Гаджиева, Г.В., Талыбова, Х.И. Получение топливных оксигенатов на базе метанола и бензина коксования // Akademik Vahab Əliyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş “Nəft emalı və nəft kimyasının innovativ inkişaf perspektivləri” adlı Beynəlxalq elmi-praktiki konfrans, – Bakı: – 9-10 oktyabr, – 2018, – с. 83.
39. Юнусов, С.Г., Андрющенко, Н.К., Бабаева, З.Б., Алиева, Н.Р., Мирзоева, Л.М. Диспропорционирование бензольной и закислительной фракций бензина риформинга с целью снижения содержания бензола в риформате // Международная научная конференция «Актуальные проблемы современной химии», посвященная 90-летию Института нефтехимических процессов им. академика Ю.Г.

- Мамедалиева, – Баку: – 02-04 октября, – 2019, с. 44.
40. Юнусов, С.Г., Андрющенко, Н.К., Бабаева З.Б., Аббасзаде, С.М., Талыбова, Х.И. Алкилирование прямогонного бензина газами C_3-C_4 от процесса каталитического крекинга // Международная научная конференция «Актуальные проблемы современной химии», посвященная 90-летию Института нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева, – Баку: – 02-04 октября, – 2019, с. 57-58.

Защита диссертации состоится « 29 » октября 2021 г. в 10⁰⁰ часов на заседании Диссертационного Совета ЕД 1.17, действующего на базе Института Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана

Адрес: AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана.

Электронная версия диссертации и автореферата размещена на официальном сайте Института Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана

Автореферат разослан по соответствующим адресам « 24 » сентября 2021 года

Подписано в печать: 22.09.2021

Формат бумаги: 60×90 1/16

Объём: 76021

Тираж: 70 экземпляров