Осман Бурхан (1962-). Синтез кислородсодержащих добавок, улучшающих экологические и эксплуатационные свойства моторных топлив : диссертация ... кандидата химических наук : 05.17.07.- Москва, 2001.- 137 с.: ил. РГБ ОД, 61 02-2/15-9

РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНЕВЕРСИТЕТ

НЕФТИ и ГАЗА им. И. М. ГУБКИНА

На правах рукописи.

БУРХАН ОСМАН

**СИНТЕЗ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК,**

**УЛУЧШАЮЩИХ ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЩ10ННЫЕ**

**СВОЙСТВА МОТОРНЫХ ТОПЛИВ**

05.17.07- Химическая технология топлива

и высокоэнергетических веществ

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук,

ведущий научный сотрудник

В.Д.Стыценко

Научный консультант:

Доктор химических наук,

профессор В.А. Винокуров

**МОСКВА 2001**

2

ОГЛАВЛЕНИЕ

введение 4

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 9

1.1. Свойства низших алифатических спиртов ^

1.2. Свойства простых эфиров, ацетапей и сложных

эфиров 11

1.3. Способы переработки низших алифатических

спиртов и карбонильных соединений

1.3.1. Получение простых эфиров конденсацией

спиртов ^д

1.3.2. Получение ацеталей из альдегидов и спиртов 15

1.3.3. Окислительные превращения спиртов и ^ ^

образование сложных эфиров

1.3.4. Превращения карбонильных соединений 22

1.3.5. Выводы по обзору литературы

ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА 31

2.1. Исходные вещества и реагенты 2 ^

2.2. Катализаторы и их физико-химические свойства.... 31

2.3. Установка для исследования активности

катализаторов

2.4. Методика проведения каталитических опытов 35

2.5. Методика активации и регенерации катализаторов. ^ ^

2.6. Методики исследования состава продуктов и их

идентификации 37

2.6.1. Газожидкостной хроматографический анализ **^7**

2.6.2. Хроматомасс-спектрометрический анализ 38

2.6.3. Анализ методами ЯМР-^Н и ИК-спектроскопии.. 2g

2.7. Методика определения октанового числа (04) 39

2.8. Методика определения растворимости воды в

спирто- углеводородных смесях 40

ГЛАВА 3 ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ СПИРТОВ НА СМОЛЕ

3

КУ-23 и МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ 41

3.1. Превращения спиртов на кислотной КУ-23 ^ ^

3.2. Превращения спиртов на медьсодержаш^к

катализаторах 45

3.3 .Синтез и свойства ацеталей

ГЛАВА 4 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ

КОНДЕНСАЦИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА НА МЕДНЫХ И

НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ 60

4.1. Превращения этилового спирта на медных

катализаторах 60

4.2. Превращение этилового спирта на никелевых

катализаторах ^2

ГЛАВА 5 ГИДРОКОНДЕНСАЦИЯ ИЗОПРОПАНОЛА И АЦЕТОНА

НА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

5.1. Условия эксперимента и анализ продуктов 77

5.2. Влияние условий эксперимента на

гидроконденсацию ацетона и изопропанола 84

5.3. Кинетика гидроконденсации изопропанола и

ацетона намедьсодержапщх катализаторах 89

5.4. Влияние состава катализатора на

гидроконденсацию ацетона иизопропанола 96

ГЛАВА 6 РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ И

ЭКОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ И

ДОБАВОК К АВТОМОБИЛЬНОМУ БЕНЗИНУ 100

ВЫВОДЫ IOS

ЛИТЕРАТУРА ПО

ПРИЛОЖЕНИЕ 118

4

ВВЕДЕНИЕ

Автомобильный бензин (АБ) являются крупнотоннажным продз/тсгом

нефтепереработки и нефтехимии. Объем производства бензинов составляет

более 25% от общей добычи нефти. Из всех массовых светлых нефтепродуктов

АБ имеет наибольшую стоимость и является наиболее прибыльным для

нефтеперерабатывающей промышленности [1].

В конце X X века наиболее сильное воздействие на производство бензина

оказапи антидетонационные и экологические требования.

Для нормальной работы автомобильного двигателя необходимо, чтобы

горение бензина протекало с оптимальной скоростью, без детонации. Режим

сгорания, при прочих равных условиях, определяется составом топливовоз-

душной смеси (воздух/топливо), степенью сжатия и химическим составом топлива,

включая специальные добавки. В связи с сокращением объема этилированных

бензинов (т.е. содержаш^сс тетраэтилсвинец), производство которых

прекращено в Японии с 1985 г, а в США с 1994 г., и увеличением мощности

двигателей требования к качеству бензина непрерывно возрастают.

Основными показателями качества бензина являются детонационная стойкость,

показателем которой является октановое число^ (04), содержание кислорода

и бензола, а также давление насыщенных паров [2].

Среднее значение дорожного ОЧ (т.е. полусуммы (ОЧМ + ОЧИ)/2) для

чистого АБ (без добавок) в промышленно развитых странах в настоящее время

составляет около 90 ед. Такой бензин получают в результате компаундирования

различных компонентов, основными из которых являются: 1) бензиновая

фракция продукта каталитического крекинга, 2) бензин процесса

' В соответствии с условиями испыташш существуют два показателя ОЧ: исследовательский

(ОЧИ) и моторный (ОЧМ), определяемый в более жестких

условиях

**5**

риформинга, 3) алкилат и полимербензин, 4) продукт изомеризации легких

углеводородных фракций, **5)** прямогонный бензин и **6)** кислородсодержащие

соединения и бутаны **[2].** Для повышения **ОЧ** бензина в нем непрерывно сокращается

доля прямогонных бензинов и увеличивается доля продуктов вторичной

переработки нефтяных фракций, главным образом, продуктов риформинга

и каталитического крекинга, а также продуктов алкилирования и изомеризации

углеводородов.

Изданные в последние годы в развитых странах законодательные акты,

регламентирующие качество моторных топлив, ставят задачи улучшения их

эксплуатационных характеристик на второе место, выдвигая в качестве основных

вопросы значительного снижения содержания летучих органических

веществ в воздухе и улучшения формулы выхлопных газов автомобилей.

Принципиальное решение этих вопросов было достигнуто путем создания

производства т.н. «реформулированных» бензинов, в состав которых помимо

углеводородов, входят такие кислородсодержашле соединения (окси-

генаты), как метил-трет-бутиловый эфир **(МТБЭ)** [3], метил-трет-амиловый

эфир, этил-трет-бутиловый эфир, диизопропиловый эфир, низшие спирты

(метанол, этанол) и др. соединения. Замещая часть токсичных ароматических

углеводородов и летучих компонентов, оксигенаты снижают их концентрацию

и обеспечивают заметное з^еличение октанового числа (04), полноты

сгорания топлив (уменьшение содержания **СО** и **СНх** в выхлопных газах),

снижение их испаряемости при хранении и транспортировке по сравнению с

традиционным топливом. Так, при содержании в бензине связанного кислорода

~ **2** масс. % концентрация **СО** в **отходяпр1х** газах снижается до **16%,** а

**СНх** до **10%.** Поэтому в настоящее время в развитых странах регламентировано

содержание связанного кислорода в бензине на уровне **2,7** масс.%

На фоне постоянно растущего спроса на моторное топливо низшие

алифатические спирты, в частности метанол и этанол, представляют особый

**6**

интерес в качестве компонентов реформулированных бензинов, поскольку

эти соединения могут быть получены не только из нефтяного, но и из возобновляемого

растительного сырья. Однако ввиду высокой гигроскопичности

спиртов их применение в составе бензинов ограничено и требует добавления

эффективных сорастворителей, препятствующих расслаиванию смеси спирт-

бензин при попадании в нее воды. К числу традищюнных сорастворителей

относятся алифатические спирты С3-С4, стабилизирующие трехфазную систему

бензин-спирт-вода, однако высокая стоимость этих соединений (~ на 20-

30% больше стоимости базового бензина) препятствует использованию спиртов

в составе моторных топлив.

Альтернативой применению спиртов С3-С4 является разработка других,

более дешевых кислородсодержащих добавок, которые обладают высокой

детонационной стойкостью, улз^шают совместимость углеводородных топлив

со спиртами и препятствуют расслаиванию системы «бензин-спирт» при

попадании в нее следов воды.

Целью настоящей работы является поиск альтернативных высокооктановых

кислородсодержащих соединегшй и их смесей, позволяюпщх улучшить

эксплуатационные и экологические характеристики традиционных бензинов,

а также разработка новых методов их синтеза, на основе каталитических

превращений низших спиртов С2-С5 по реакциям дегидрирования, эте-

рификации и конденсации.

В качестве эксплуатационных свойств бензинов в этой работе будут рассматриваться

детонационная стойкость (октановое число) и растворимость в

системе «бензин-спирт» с добавкой до 1% воды.

В качестве исходных продуктов в работе были использованы низшие

спирты С2-С5, как индивидуальные, так и смеси, например побочный продукт

производства этилового спирта - сивушное масло ПСМ.\_\_