

*Секция «Химическая технология подготовки, переработки, транспорта углеводородного сырья»,
научный руководитель – Шабалина С.Г., канд. техн. наук, доцент*

УДК 665.7.038.3

**ПРОИЗВОДСТВО ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ БЕНЗИНА
ОЛИГОМЕРИЗАЦИЕЙ ОЛЕФИНОВ**

Илющенко А.Н., Колесников А.Г.

*ФБГОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет», Краснодар,
e-mail: alex_96.13@mail.ru*

В настоящее время в мире из-за увеличения автомобилей и ухудшения состояния окружающей среды ужесточаются экологические требования к бензинам и двигателям. Хороший бензин должен соответствовать требованиям химотологической надежности и экологии. Топлива для современных карбюраторных двигателей должны обладать октановыми числами не менее 92 – 98. Это достигается тем что вводятся антидетонационные добавки. Традиционные добавки эффективны, но не экологичны. Рассмотрен современный метод получения высокооктановых добавок к базовым бензинам, не содержащих ароматических углеводородов. Эффективной добавкой смогут быть вещества, полученные в процессе олигомеризации олефинов, содержащихся в газах крекинга или риформинга нефти. Анализ показал, что хорошими характеристиками обладает полимербензин, полученный из изобутилена. Рассмотрен химизм этого процесса.

Ключевые слова: олигомеризация, бензин автомобильный, добавки

**PRODUCTION OF HIGH-OCTANE COMPONENTS OF GASOLINE OLYFIN
OLIGOMERIZATION**

Ilyuchshenko A.N., Kolesnikov A.G.

Kuban State University of Technology, Krasnodar, e-mail: alex_96.13@mail.ru

Now in the world because of the increase in cars and environmental degradation, environmental requirements for gasoline and engines are becoming tougher. Good gasoline must meet the requirements of chemical safety reliability and ecology. Fuels for modern carburetor engines should have octane numbers of at least 92 – 98. This is achieved by the introduction of anti-detonation additives. Traditional additives are effective, but not environmentally friendly. A modern method for obtaining high-octane additives to base gasolines that do not contain aromatic hydrocarbons is considered. An effective additive can be substances obtained during the oligomerization of olefins contained in the gases of cracking or reforming of oil. The analysis showed that polybenzene, obtained from isobutylene, possessed good characteristics. The chemistry of this process is considered.

Keywords: oligomerization, automobile gasoline, additives

Современный технический уровень автомобильного парка выдвигает новые требования к ассортименту и качеству моторных топлив. Качественный бензин должен отвечать требованиям, предъявляемым конструкцией двигателя, и экологическому классу автомобиля, для которого он предназначен. В настоящее время рассматривается вопрос об ограничении допуска в курортные зоны Краснодарского края автомобилей с классом двигателя ниже «Евро-4». Мировая тенденция улучшения эксплуатационных и экологических свойств автомобильных бензинов включает применение многофункциональных кислородсодержащих добавок, таких как спирты, кетоны, эфиры. Содержание в бензине оксигенатов (в пересчете на кислород) в количестве не менее 2% стало обязатель-

ным требованием в США и европейских странах. Поэтому важен поиск кислородсодержащих антидетонационных добавок, которые могут быть получены в процессах переработки нефти.

Топлива для современных карбюраторных двигателей должны обладать высокими октановыми числами (92—98). Получение таких топлив возможно путем компаундирования, т.е. добавления к базовым бензинам высокооктановых углеводородов или их смесей. Длительное время базовым компонентом высокооктановых бензинов были продукты каталитического риформинга с октановым числом 90–100 (по моторному методу) [1], содержащие большое количество ароматических углеводородов. Ниже приводятся октановые числа некоторых высокооктановых углеводородов (таблица).

Октановые числа некоторых высокооктановых углеводородов [2]

Углеводород		Октановое число	
		Моторный метод	Исследовательский метод
1.	Бутан	92	94
2.	Изобутан	98	101
3.	Неогексан (2,2-диметилбутан)	93	92
4.	2,3-Диметилбутан	94	102
5.	Триптан (2,2,3-триметилбутан)	102	106
6.	Изооктан(2,2,4-триметилпентан)	100	100
7.	Циклопентан	87	101
8.	Бензол	107	113
9.	Толуол	104	107
10.	Этилбензол	97	103

Однако ужесточение экологических требований приводит к тому, что нужно исключить применение ароматических токсичных добавок, в частности, ароматических углеводородов.

В соответствии с требованиями технического регламента [3], следует сократить содержание ароматических углеводородов до 35 объёмных процента. В связи с этим требуется замена большей части риформата на другие высокооктановые компоненты, не содержащие ароматических углеводородов, особенно бензола (не больше 1% об.).

Недостатками оксигенатов является необходимость их добавления в бензин в больших количествах 10–25% , для поднятия октанового числа на 3–8 единиц при этом снижается энергетика топлив и отрицательное влияние на резинотехнические детали автомобилей [4].

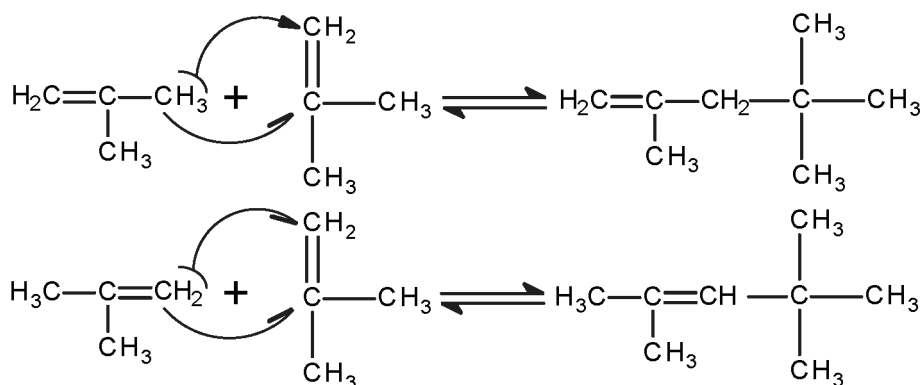
Спирты в качестве модификаторов октанового числа автобензинов практически не получили распространения при нормальном заводском производстве бензинов. Это связано с тем, что спирты растворяют-

ся в воде, которая неизбежно присутствует при транспортировке и хранении крупных партий автобензинов. Спирты переходят из бензина в воду, при этом их роль как высокооктановых компонентов утрачивается [5].

Ту же функцию, которую выполняют в топливах оксигенаты, могут с успехом выполнять соединения, полученных методом олигомеризации.

Индивидуальные высокооктановые изоалканы (наиболее желательные компоненты карбюраторных топлив) получают либо полимеризацией олефинов с последующим гидрированием полимеров, либо алкилированием изобутана олефинами.

Олигомеризация олефинов приводит к получению низкомолекулярных полимеров (смеси димеров, тримеров и т. д.). В качестве катализаторов в промышленности обычно применяют фосфорную кислоту и цеолиты. В лабораторных условиях можно использовать серную кислоту. Полимеризация изобутилена в присутствии 70%-й серной кислоты при 20–35°C приводит к образованию димеров [6]:



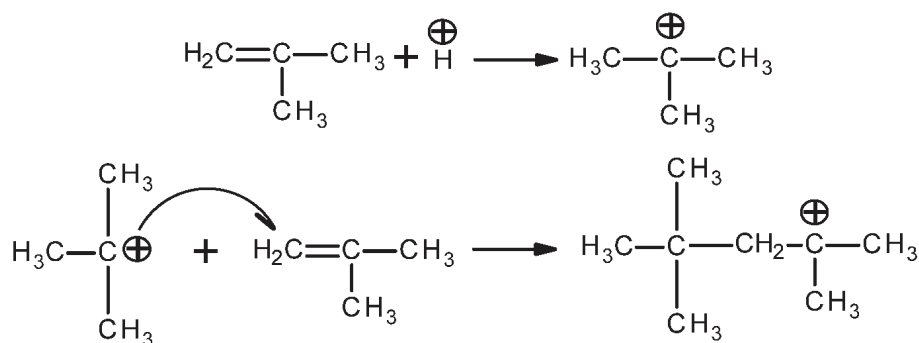
При более высоких температурах и концентрациях катализатора полимеризация осложняется перераспределением водорода (протекает реакция гидро-дегидрополимеризации), приводящая к частичному образованию изоалканов и смол.

Гидрированием смеси изооктиленов можно получить изооктан. Ступенчатую полимеризацию олефинов в промышленности в присутствии фосфорнокислого катализатора $H_3PO_4/Al_2O_3-SiO_2$ проводят при температурах 120–200 °С и давлении 2–6 МПа (в зависимости от олефина).

Полимеризацией фракции олефинов C_4-C_5 получают полимербензин ($T_{кип}$ 60–200 °С), который имеет высокое октановое число 100 (по исследовательскому методу).

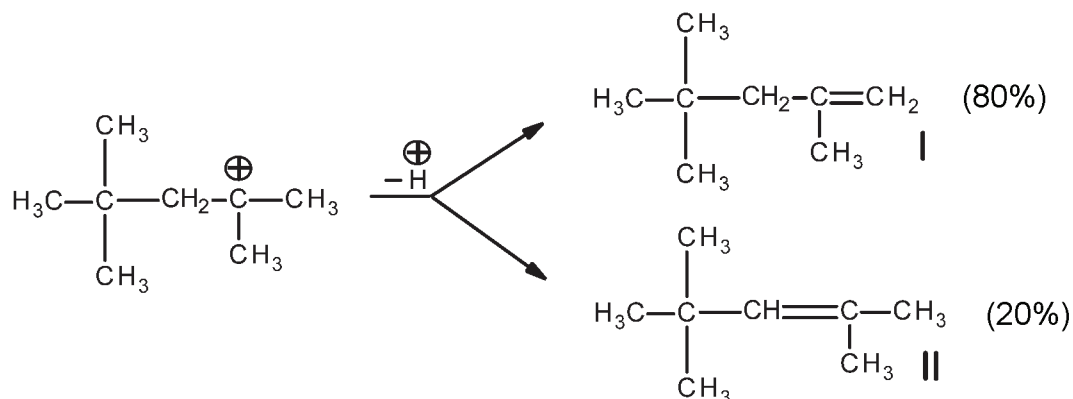
Рассмотрим механизм ступенчатой полимеризации олефинов на примере полимеризации изобутилена.

Протон катализатора присоединяется к молекуле олефина и образуется карбокатион, который присоединяется к другой молекуле олефина:

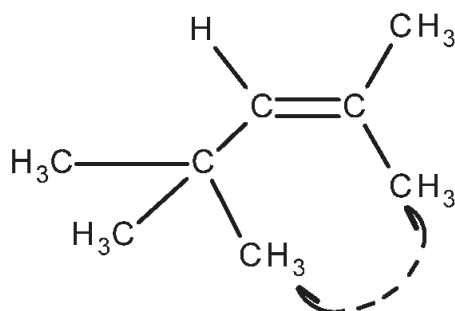


Образовавшийся трет-октильный карбокатион может присоединиться к новой молекуле изобутилена и дать карбокатионтример, но может стабилизироваться. Стабилизация возможна путем отщепления протона от соседних с заряженным атомом углерода первичного, либо вторичного атома углерода.

Отщепление протона трет-октильного карбокатиона от первичного атома углерода происходит в четыре раза быстрее, чем от вторичного. Этим определяется соотношение изооктиленов (I и II) в продуктах реакции:



Такое соотношение изомеров может быть объяснено меньшей термодинамической устойчивостью изомера с внутренней двойной связью вследствие пространственного затруднения, возникающего между третичной бутильной группой и метильной группой при двойной связи в изомере II:



Применение димеров и тримеров является перспективным методом синтеза октано-повышающих добавок, реакции их получения изучены достаточно хорошо.

В настоящее время, с учетом набора установок большинства НПЗ, создание ши-

рокого спектра различных индивидуальных веществ и композиционных составов для повышения октанового числа становится эффективным способом выполнения современных требований за счет выпуска компаундированных бензинов, что позволяет придать моторным топливам высокое октановое число и равномерный коэффициент распределения детонационной стойкости (ближе к 1), обеспечить полноту сгорания топлив и повысить экономичность эксплуатации двигателей.

Список литературы

1. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: Учебное пособие / С.А. Ахметов, Т.П. Сериков, И.Р. Кузеев, М.И. Баязитов; Под ред. С.А. Ахметова. – СПб.: Недра, 2006. – 868 с.; ил.
2. Рябов В.Д., Химия нефти и газа: учебное пособие. – М.: ИД "ФОРУМ", 2009. – 336 с.
3. ТР /ТС 013–2011: О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту, 2011. – 20 с.
4. Оноиченко С.Н. Применение оксигенатов при производстве автомобильных бензинов. М.: ООО Тума Групп, 2003. – 64 с.
5. Высокооктановые компоненты 2014–2020. – Сайт информационно-аналитического центра Rupec –URL: <http://www.rupec.ru/analytics/30246/> (Дата обращения 11.03.2018 г.)
6. Моррисон Р., Бойд М. Органическая химия.– М.: Мир, 1974. – 1132 с.