

УДК 661.716.2

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ЭТАНОЛА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ  
ОБРАЗОВАНИЯ ИЗОМЕРОВ ТРИМЕТИЛПЕНТЕНА**

**EFFECT OF ETHANOL ADDITIVE ON TRIMETILPENTEN  
ISOMERS FORMATION SELECTIVITY**

**Гайсина Л.И., Мовсумзаде Э.М., Хамзин Ю.А.,  
Каримова А.Р., Руднев Н.А.**

**Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
г. Уфа, Российская Федерация**

**L.I. Gaisina, E.M. Movsumzade, Yu.A. Khamzin,  
A.R. Karimova, N.A. Rudnev**

**Ufa State Petroleum Technological University,  
Ufa, Russian Federation**

**e-mail: liliyagaisina@yandex.ru**

**Аннотация.** Долгое время наиболее эффективной октаноповышающей присадкой к топливу считался метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), однако на сегодняшний день сложилась тенденция по переходу на более экологичные октаноповышающие компоненты моторных топлив.

Конкурентоспособным заменителем МТБЭ является изооктан, для производства которого используется то же изобутиленовое сырьё, что и для производства МТБЭ. Установка по производству МТБЭ после малозатратной модернизации может быть переориентирована на выпуск изооктана с последующим гидрированием до изооктана.

Известные ранее процессы получения высокооктанового компонента топлива: олигомеризация олефинов в газах крекинга на силикафосфатных катализаторах и алкилирование изобутана олефинами в присутствии

серной и фтористоводородной кислот обладают рядом существенных недостатков.

В связи с этим замена вышеперечисленных процессов получения октаноповышающей присадки к топливу олигомеризацией олефинов, в частности димеризацией изобутилена, является перспективным направлением в газоперерабатывающей промышленности.

Продуктами олигомеризации бутан-бутиленовой фракции являются димеры (изомеры триметилпентена), тримеры (20-25 %), тетрамеры (2-10 %) и небольшое количество высших олигомеров  $C_{16+}$ . Введение в реакцию таких кислородсодержащих полярных компонентов, как вода и спирты способствует блокированию кислотных центров катализатора. В связи с этим повышается активность катализатора и его селективность по отношению к димерам.

В данной работе изучено влияние добавки этанола на селективность образования изомеров триметилпентена в реакции димеризации изобутилена. Проведен анализ влияния температуры, объемной скорости подачи сырья, массовой доли этанола на степень конверсии сырья.

**Abstract.** For a long time, methyl tert-butyl ether (MTBE) was considered the most effective octane-enhancing fuel additive, however, today there has been a tendency to switch to more ecological octane-raising components of motor fuels.

A competitive substitute for MTBE is isooctane, for the production of which the same isobutylene raw material is used as for the production of MTBE. The installation for the production of MTBE after a low-cost upgrade can be reoriented to produce isooctene followed by hydrogenation to isooctane.

The previously known processes for obtaining a high-octane fuel component-oligomerization of olefins in cracking gases on silicophosphate catalysts and alkylation of isobutane with olefins in the presence of sulfuric and hydrofluoric acids, have a number of significant drawbacks.

In this connection, the replacement of the aforementioned processes of obtaining an octane-raising additive to fuel by oligomerization of olefins, in particular dimerization of isobutylene, is a promising direction in gas processing.

The products of oligomerization are dimers (trimethylpentene isomers), trimers (20-25 %), tetramers (2-10 %), and a small amount of higher  $C_{16}$  + oligomers. The introduction of such oxygen-containing polar components as water and alcohols in the reaction promotes the blocking of the acid sites of the catalyst. In this connection, the activity of the catalyst and its selectivity with respect to the dimers are increased.

In this paper, the effect of the addition of ethanol on the selectivity of the formation of trimethylpentene isomers in the dimerization reaction of isobutylene has been studied. The analysis of the influence of temperature, the volume feed rate of raw materials, the mass fraction of ethanol on the degree of conversion of raw materials was carried out.

**Ключевые слова:** октаноповышающая присадка, метил-трет-бутиловый эфир, изомеры триметилпентена, изобутилен, олигомеризация, димеризация, этанол, конверсия, селективность.

**Key words:** octane-raising additive, methyl-t-butyl ether, isomers of trimethylpentene, isobutylene, oligomerization, dimerization, ethanol, conversion, selectivity.

После вступления России во Всемирную торговую организацию приоритетной задачей отечественной нефте- и газоперерабатывающей промышленности является перевод российских нефтепродуктов на европейское качество. Поставленная цель достигается путем углубления переработки нефти и повышения качества производимых нефтепродуктов.

Повышение глубины переработки нефти влечет за собой увеличение выхода нефтезаводских газов, содержащих олефины. Химическая

переработка непредельных углеводородов служит дополнительным источником получения моторных топлив [1-3].

Долгое время наиболее эффективной октаноповышающей присадкой к топливу считался метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), однако, на сегодняшний день сложилась тенденция по переходу на более экологичные октаноповышающие компоненты моторных топлив [4-6].

Заменителем МТБЭ может стать изооктан, для производства которого используется то же изобутиленовое сырьё, что и для производства МТБЭ. Установка по производству МТБЭ после малозатратной модернизации может быть переориентирована на выпуск изооктана с последующим гидрированием до изооктана.

Такие известные процессы получения высокооктанового компонента бензина, как олигомеризация олефинов в газах крекинга на силикафосфатных катализаторах и алкилирование изобутана олефинами в присутствии серной и фтористоводородной кислот обладают рядом существенных недостатков, а именно:

- *каталитическая олигомеризация олефинов:*
  - высокое давление (60-70атм.);
  - короткий срок службы катализатора, не поддается окислительной регенерации;
  - сложность выгрузки катализатора из трубок реактора.
- *жидкофазное каталитическое C-алкилирование:*
  - коррозия оборудования;
  - необходимость в дополнительном оборудовании для нейтрализации кислоты;
  - большой удельный расход кислоты;
  - проблема дальнейшей утилизации отработанной кислоты.

В связи с этим замена вышеперечисленных процессов получения октаноповышающей присадки к топливу олигомеризацией олефинов, в частности димеризацией изобутилена является перспективным направлением в газопереработке [7, 8].

### Исследование процесса получения изооктена

В исследовании в качестве сырья для процесса олигомеризации была использована бутан-бутиленовая фракция (ББФ) с установки комплекса Г-43-107/ М1 УНПЗ (г. Уфа).

Состав ББФ приведен в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики сырья

Наименование показателя	ББФ ТУ 0272-027-0151638-99
Углеводородный состав, % масс:	
Сумма углеводородов C <sub>2</sub> , не более	отсутствует
Сумма углеводородов C <sub>3</sub> , не более	1,0
Сумма углеводородов C <sub>4</sub>	
-бутан, не более	50,0
-изобутен, не менее	15,0
-бутены, не более	25,0
-бутадиен, не более	следы
Сумма углеводородов C <sub>5</sub> и выше, не более	9,0
Массовая доля воды, % масс., не более	отсутствует

В качестве катализаторов использовались сильнокислотные сульфокатионитные смолы с макропористостью структуры - КУ-2ФПП и Purolite.

Свойства катализаторов олигомеризации ББФ приведены в таблице 2.

Таблица 2. Свойства катализаторов олигомеризации

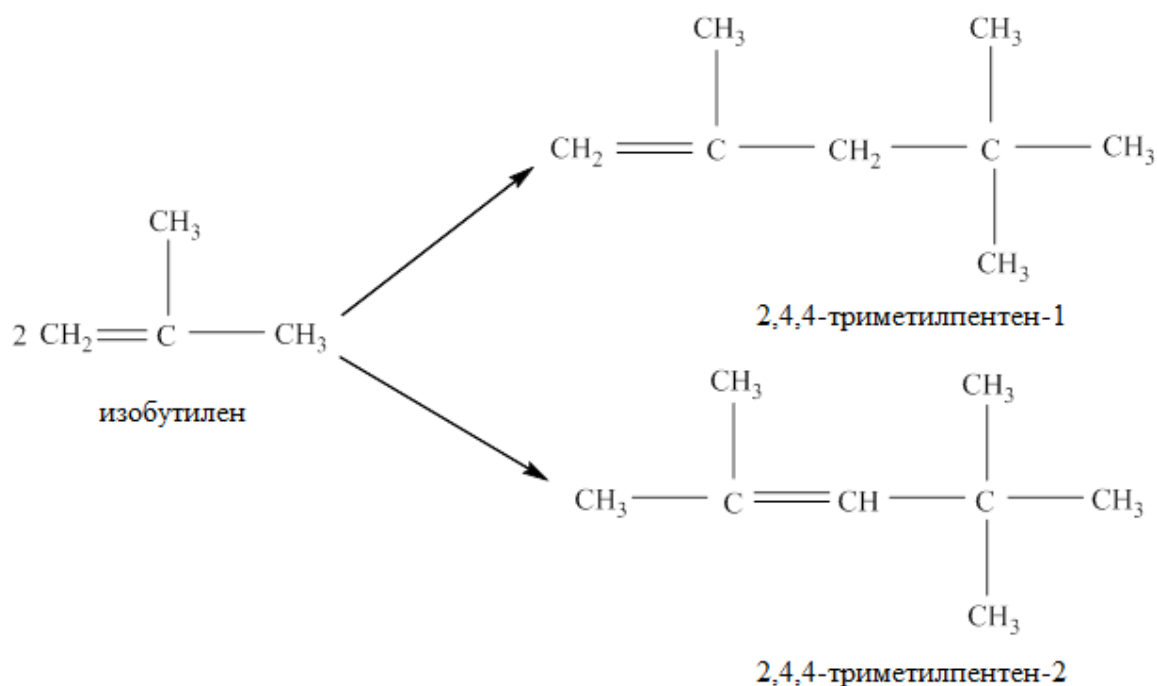
Наименование	КУ-2ФПП	Purolite («Пьюролайт»)
Внешний вид	Гранулы в форме цилиндров светло-серого или светло-желтого цвета	Гранулы в форме шариков темно-серого или черного цвета
Гранулометрический состав, мм		
- диаметр гранул	9-13	-
- длина гранул	8-15	-
- диаметр отверстия	3-6	-
- толщина стенки, не менее	2,0	-
Полная статическая обменная емкость, мг-экв/г, не менее	2,5	5,59
Кат. активность, %, не менее	55	-
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> , не более	0,6	0,73
Удельный объем, см <sup>3</sup> /г	-	3,07
Массовая доля влаги, %, не более	30	57,84

Продуктами олигомеризации ББФ на вышеуказанных катализаторах являются димеры (изомеры триметилпентена), тримеры (20-25 %), тетрамеры (2-10 %) и небольшое количество высших олигомеров C<sub>16+</sub>. Введение в реакцию таких кислородсодержащих полярных компонентов, как вода и спирты способствует блокированию кислотных центров катализатора. В связи с этим повышается активность катализатора и его селективность по отношению к димерам [9].

Таким образом, цель данного исследования – изучение влияния этанола, являющегося ингибитором образования тяжелых олигомеров, на выход продуктов реакции олигомеризации.

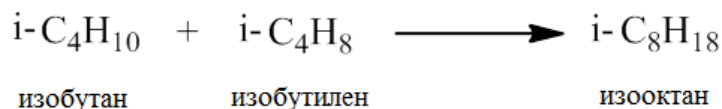
*Целевая реакция процесса:*

– реакция димеризации изобутилена с образованием изомеров ИЗООКТЕНА

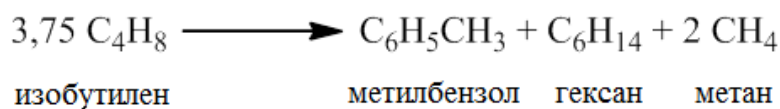


*Побочные реакции процесса:*

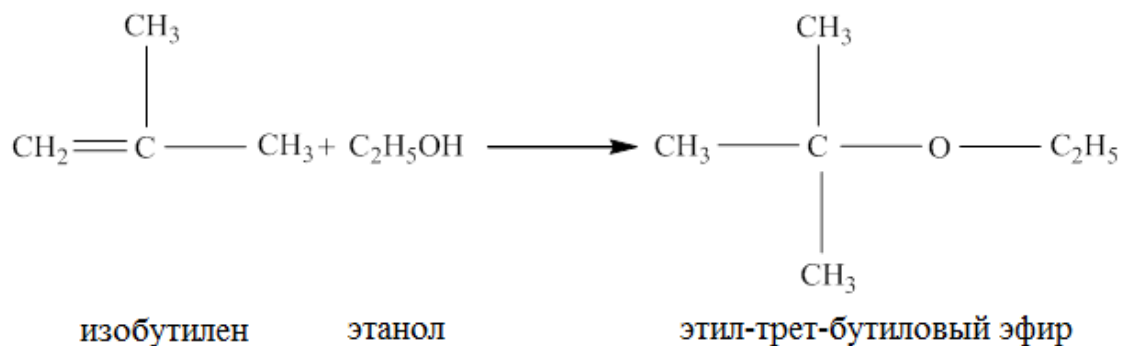
– реакция алкилирования



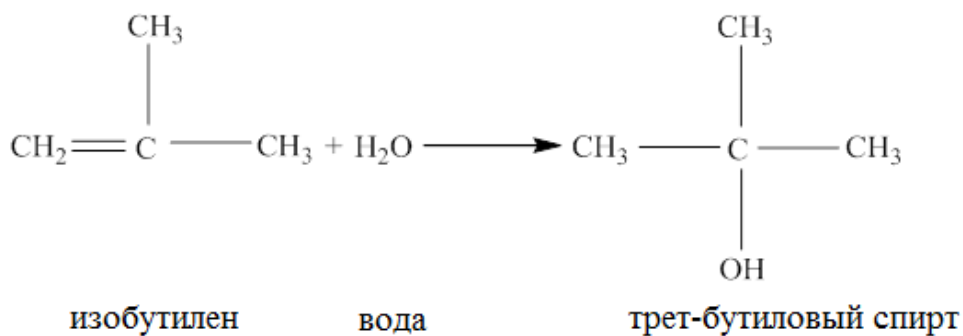
– реакция диспропорционирования



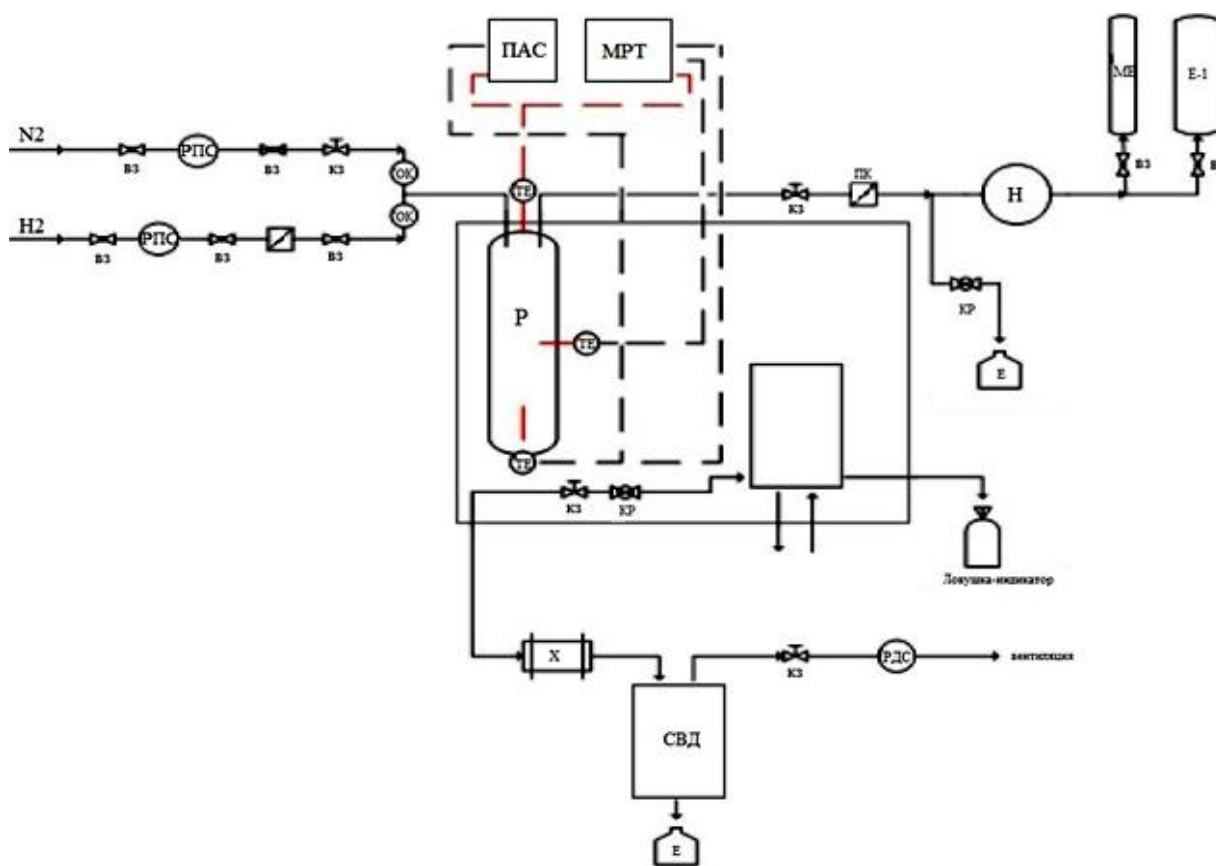
– образование простого эфира



– реакция гидратации изобутилена с образованием трет-бутилового спирта



Процесс олигомеризации бутан-бутиленовой фракции был осуществлен на экспериментальной установке лабораторного масштаба, представленной на рисунке 1.



Р – реактор; СВД – сепаратор высокого давления; Н – насос жидкостной дозировочный; Ф – фильтр противопыльный; Х – холодильник трубчатый; МЕ – емкость мерная; СЕ – емкость сырьевая; Е – емкость приемная; РДС – регулятор давления газа «до себя»; РПС – регулятор давления газа «после себя»; ВЗ – вентиль запорный; КЗ – клапан запорный; ОК – клапан обратный; ПК – клапан предохранительный; КР – клапан регулирующий; ТЕ – преобразователь термоэлектрический; МРТ – микропроцессорный регулятор температуры; ПАС – прибор аварийной сигнализации

Рисунок 1. Принципиальная схема экспериментальной установки



Экспериментальная установка позволяет варьировать температуру, давление процесса, объемную скорость подачи сырья.

Система состоит из следующих узлов лабораторных размеров:

- измерительная установка для дозирования жидких материалов;
- реактор с регулировкой температуры;
- блок охлаждения удаляющихся из реактора продуктов;
- приборы для измерения, регистрации и регулирования количества, давления и температуры исходных и образующихся материалов.

Реактор проточного типа, электрическая печь и система обратных клапанов образуют реакторную систему. Реактор представляет собой трубу из нержавеющей стали, внутренний диаметр которой 12 мм. Электрическая печь позволяет поддерживать температуру в слое катализатора с погрешностью + 5 °С. Конструкция реактора показана на рисунке 2.

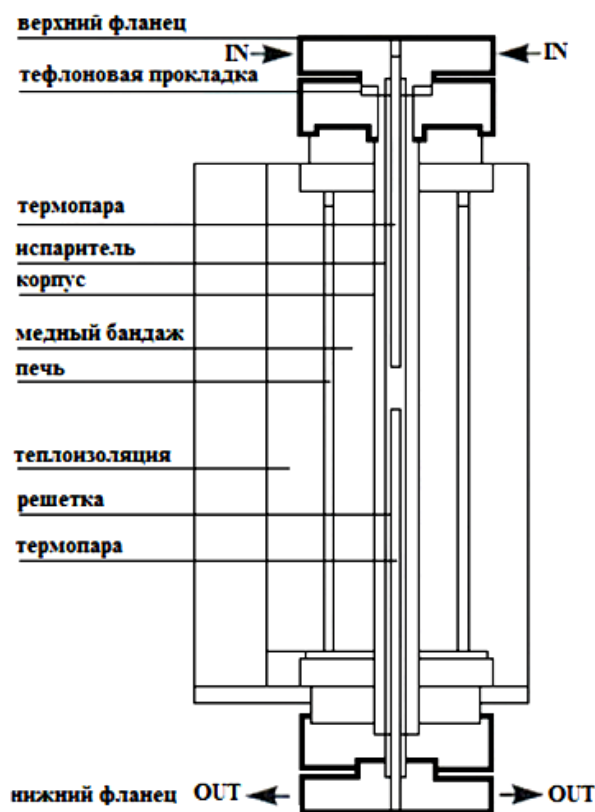


Рисунок 2. Конструкция реактора

Верхний участок корпуса реактора используется для предварительного нагрева исходной реакционной смеси. В целях лучшей теплопередачи от стенки реактора к сырью в испарителе проделаны специальные каналы, увеличивающие поверхность теплообмена.

Прямоточный холодильник и сепаратор высокого давления образуют блок разделения продуктов. Отделившийся конденсат из сепаратора сливается через регулирующий клапан в приемник конденсата. Газовые продукты через боковой штуцер, запорный клапан, редуктор обратного давления направляются в вытяжную вентиляцию и в систему аналитического контроля.

Полученная продуктовая смесь анализировалась на хроматографе Хроматек Кристалл 5000.1. Анализ на данном аппарате проводится методами газоадсорбционной и газожидкостной хроматографии при постоянной температуре. Специализированное программное обеспечение обрабатывает выходную информацию и идентифицирует анализируемые соединения.

В таблице 3 приведены параметры и показатели процесса олигомеризации изобутилена.

Таблица 3. Параметры и показатели процесса

Параметры и показатели процесса	Значение		
Температура, °С	50-130		
Давление, МПа	0,9-1,1		
Скорость подачи сырья, скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	1-3		
Массовая доля этанола, %	1	3	5
Состав олигомеризата, % масс.:			
С <sub>8</sub> Н <sub>16</sub>	97	95,4	91
С <sub>12</sub> Н <sub>24</sub>	1,3	0,1	0
С <sub>16+</sub>	0	0	0
ЭТБЭ	1,7	4,5	9
Итого	100	100	100
Выход изооктена на изобутилен, г/г:			
КУ-2ФПП	1,94	1,90	1,82
Purolite	1,92	1,87	1,79

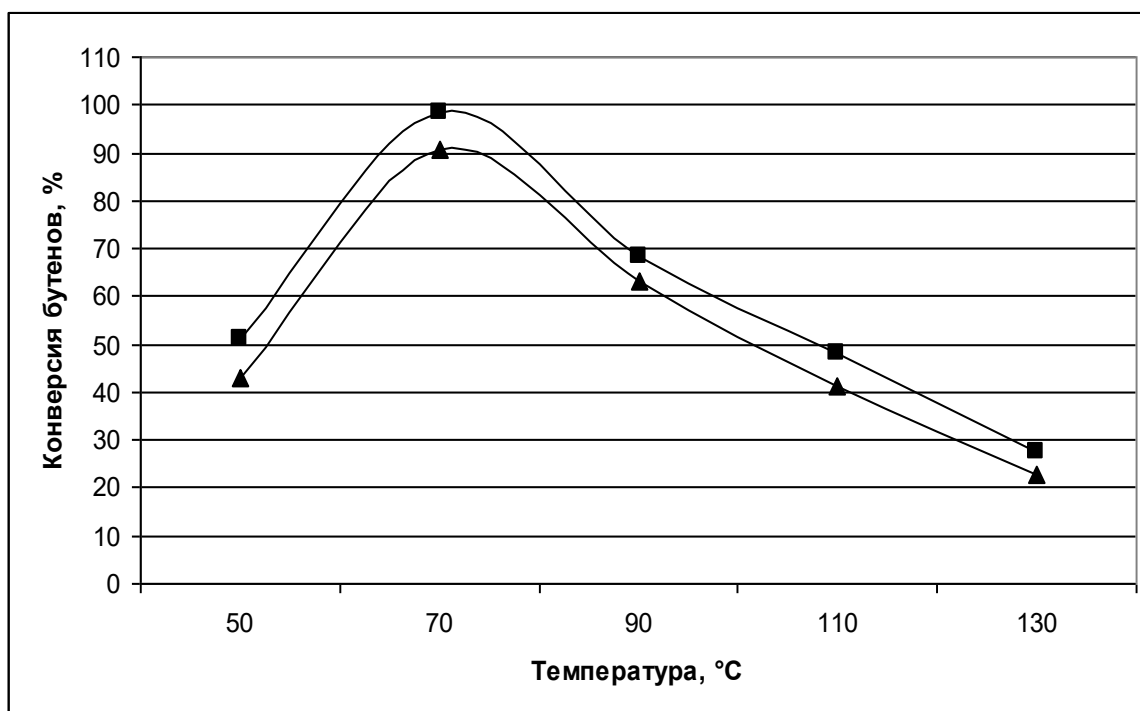
## Анализ полученных результатов

### Влияние температуры

На рисунках 3 и 4 представлены результаты тестирования катализаторов олигомеризации ББФ в интервале температур 50-130 °С.

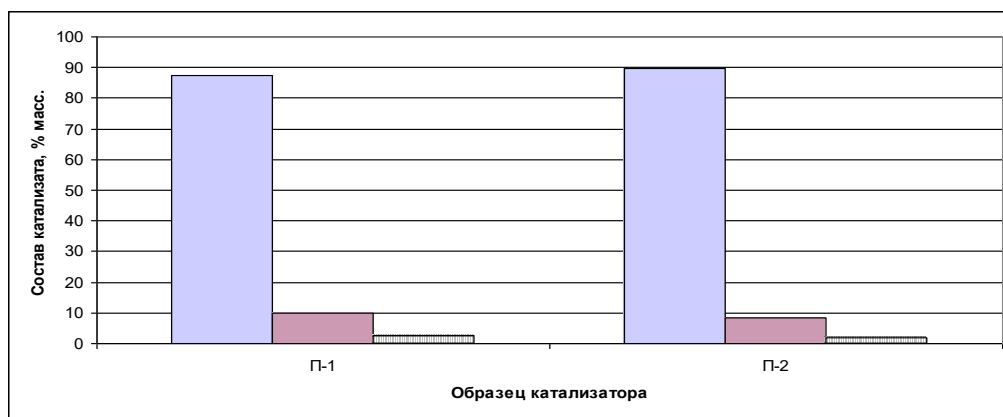
Согласно рисунку 3 степень превращения изобутилена в изоолефины на катализаторах Purolite (П-1) и КУ-2ФПП (П-2) максимальна в области температур 70 °С, дальнейшее же повышение температуры ведет к снижению конверсии.

На рисунке 4 отражена зависимость селективности по изоолефинам от химического состава катализаторов при 70 °С.



▲ – П-1 (Purolite); ■ – П-2 (КУ-2ФПП)

Рисунок 3. Зависимость конверсии изобутилена в изоолефины от температуры процесса на катализаторах П-1 (Purolite) и П-2 (КУ-2ФПП)



П-1 (Purolite); П-2 (КУ-2ФПП)

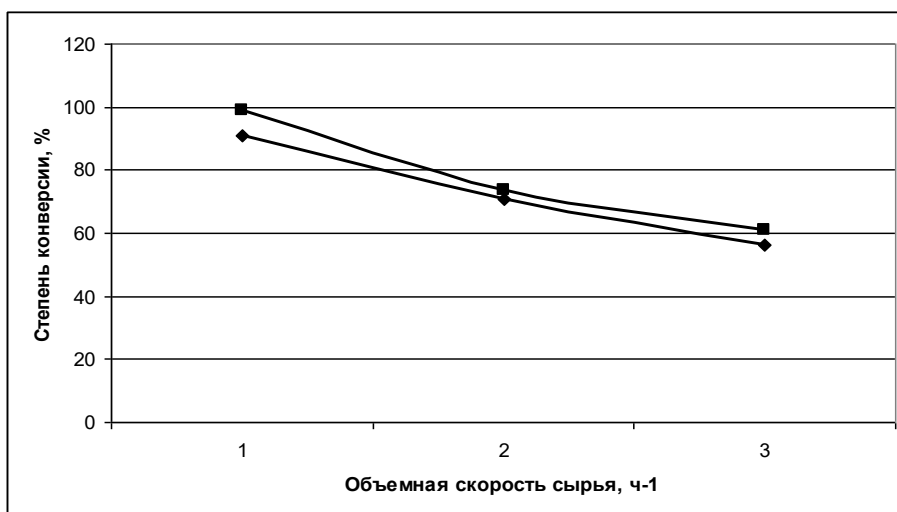
▨ – изоолефины C<sub>8</sub>; ▤ – изоолефины C<sub>12</sub>; ▧ – изоолефины C<sub>16+</sub>

Рисунок 4. Зависимость селективности по изоолефинам от химического состава катализаторов П-1 (Purolite) и П-2 (КУ-2ФПП) при температуре 70 °С

### Влияние объемной скорости подачи сырья

На рисунке 5 отображена зависимость степени конверсии изоолефинов от объемной скорости подачи сырья (от 1 до 3 ч<sup>-1</sup>) на катализаторах Purolite (П-1) и КУ-2ФПП (П-2).

Максимальная степень превращения изобутилена в изоолефины достигается при объемной скорости подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup>.

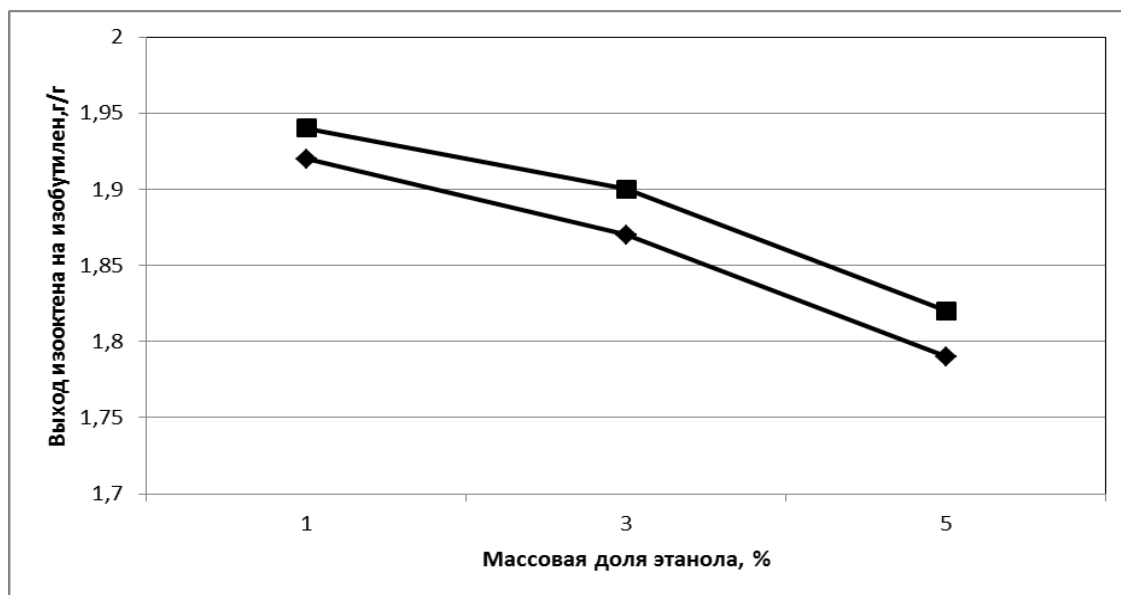


◆ – П-1 (Purolite) ■ – П-2 (КУ-2ФПП)

Рисунок 5. Зависимость конверсии бутенов в изоолефины от объемной скорости подачи сырья на катализаторах П-1 (Purolite) и П-2 (КУ-2ФПП) при температуре 70 °С

## Влияние кислородсодержащих полярных компонентов

На рисунке 6 представлена зависимость выхода целевого продукта от массового содержания этанола. Согласно графику максимальный выход изооктена достигается при соотношении этанол : изобутилен 1:100.



◆ – П-1 (Purolite); ■ – П-2 (КУ-2ФПП)

Рисунок 6. Зависимость выхода изооктена на изобутилен от массовой доли этанола на катализаторах П-1 (Purolite) и П-2 (КУ-2ФПП)

## Вывод

На сегодняшний день передовые страны мира отказываются от МТБЭ в качестве антидетонационной добавки к бензину, что объясняется необходимостью соблюдения ужесточающихся экологических норм в производстве моторных топлив. Перспективной заменой МТБЭ служит изооктан, получаемый гидрированием изооктена.

На основе проведенного исследования сделан вывод, что введение в реакцию этанола благоприятствует увеличению селективности по изооктену и ингибированию роста тяжелых олигомеров вследствие блокировки кислотных центров катализаторов КУ- 2ФПП и Purolite.

*Работа проведена в рамках выполнения проектной части государственного задания № 10.1448.2017/4.6*

## Список используемых источников

1. Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Вильданов Ф.Ш., Теляшев Э.Г., Рахимов М.Н., Ипатова Е.А., Абдюшев Р.Р., Хамзин Ю.А. Переработка газовых потоков нефтеперерабатывающих производств в экологически чистые моторные топлива на катализаторах нового поколения // Химия и технология топлив и масел. 2014. № 6. С. 12-16.
2. Каримова А.Р., Ипатова Е.А., Абдюшев Р.Р., Хамзин Ю.А., Давлетшин А.Р., Шириязданов Р.Р. Проблемы и перспективы переработки попутных нефтяных газов // Нефтегазохимия. 2015. № 1. С. 17-20.
3. Хамзин Ю.А., Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Вильданов Ф.Ш., Ипатова Е.А., Рахимов М.Н., Теляшев Э.Г., Абдюшев Р.Р., Дойницына Л.С. Олигомеризация пропан-пропиленовой фракции нефтезаводских газов на суперкислотных катализаторах на основе пиллар-глин // Химия и технология топлив и масел. 2015. № 5. С. 23-26.
4. Емельянов В.У. Проблемы производства отечественных автомобильных бензинов и пути их решения // Мир нефтепродуктов. 2010. № 3. С. 10-13.
5. Капустин В.М. Глубокая переработка углеводородного сырья в условиях финансового кризиса // Мир нефтепродуктов. 2009. № 3. С. 8-10.
6. Козин В.Г., Солодова Н.Л., Башкирцева Н.Ю., Абдуллин А.И. Современные технологии производства компонентов моторных топлив. Казань, 2009. 328 с.
7. Левинбук М.И., Винокуров В.А., Бородачева А.В. Основные направления модернизации нефтеперерабатывающей промышленности России. М.: ООО «МАКС Пресс», 2008. 92 с.
8. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтепереработки. С-Пб.: Профессия, 2011. 950 с.

9. Теляшев Э.Г., Хайрудинов И.Р., Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Абдюшев Р.Р. Газохимия как перспектива для современного НПЗ или особенности переработки легкого углеводородного сырья в компоненты моторных топлив // НЕФТЕГАЗ INTERNATIONAL. 2013. № 1. С. 54-57.

## References

1. Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R., Vil'danov F.Sh., Telyashev E.G., Rakhimov M.N., Ipatova Ye.A., Abdyushev R.R., Khamzin Yu.A. Pererabotka gazovykh potokov neftepererabatyvayushchikh proizvodstv v ekologicheski chistyye motornyye topliva na katalizatorakh novogo pokoleniya [Processing of gas streams of oil refineries in environmentally friendly motor fuels using new generation catalysts]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel – Chemistry and Technology of fuels and Oils*, 2014, No. 6, pp. 12-16. [in Russian].

2. Karimova A.R., Ipatova Ye.A., Abdyushev R.R., Khamzin Yu.A., Davletshin A.R., Shiriyazdanov R.R. Problemy i perspektivy pererabotki poputnykh neftyanykh gazov [Issues and Prospects of Associated Petroleum Gas Processing]. *Neftegazokhimiya – Oil and Gas Chemistry*, 2015, No. 1, pp. 17-20. [in Russian].

3. Khamzin Yu.A., Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R., Vil'danov F.Sh., Ipatova Ye.A., Rakhimov M.N., Telyashev E.G., Abdyushev R.R., Doynitsyna L.S. Oligomerizatsiya propan-propilenovoy fraktsii neftezavodskikh gazov na superkislotnykh katalizatorakh na osnove pillar-glin [Oligomerization of Propane-Propylene Fraction of Refinery Gases on Superacid Catalysts Based on Pillar-Clay]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel – Chemistry and Technology of fuels and Oils*, 2015, No. 5, pp. 23-26. [in Russian].

4. Yemel'yanov V.U. Problemy proizvodstva otechestvennykh avtomobil'nykh benzinov i puti ikh resheniya [Problems of production of domestic motor gasoline and ways to solve them]. *Mir nefteproduktov – The World of Oil Products*, 2010, No. 3, pp. 10-13. [in Russian].

5. Kapustin V.M. Glubokaya pererabotka uglevodorodnogo syr'ya v usloviyakh finansovogo krizisa [Deep Processing of Hydrocarbons in the Financial Crisis]. *Mir nefteproduktov – The World of Oil Products*, 2009, No. 3, pp. 8-10. [in Russian].

6. Kozin V.G., Solodova N.L., Bashkirtseva N.Yu., Abdullin A.I. *Sovremennyye tekhnologii proizvodstva komponentov motornykh topliv* [Modern Technologies for the Production of Motor Fuel Components]. Kazan, 2009. 328 p. [in Russian].

7. Levinbuk M.I., Vinokurov V.A., Borodacheva A.V. *Osnovnyye napravleniya modernizatsii neftepererabatyvayushchey promyshlennosti Rossii* [The Main Directions of Modernization of the Oil Refining Industry of Russia]. Moscow, ООО «МАКС Press», 2008. 92 p. [in Russian].

8. Meyyers R.A. *Osnovnyye protsessy neftepererabotki* [Main Processes of Oil Refining]. Saint-Petersburg, Professiya Publ., 2011. 950 p. [in Russian].

9. Telyashev E.G., Khayrudinov I.R., Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R., Abdyushev R.R. Gazokhimiya kak perspektiva dlya sovremennogo NPZ ili osobennosti pererabotki legkogo uglevodorodnogo syr'ya v komponenty motornykh topliv [Gas Chemistry as a Prospect for a Modern Oil Refinery or Features of Processing Light Hydrocarbon Feedstocks into Motor Fuel Components]. *NEFTEGAZ INTERNATIONAL – OIL & GAS INTERNATIONAL*, 2013, No. 1, pp. 54-57. [in Russian].

### **Сведения об авторах**

#### **About the authors**

Гайсина Л.И., магистрант кафедры «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов», ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

L.I. Gaisina, Undergraduate Student of Gas Chemistry and Chemical-Technological Processes Modeling Department, FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

e-mail: liliyagaisina@yandex.ru



Мовсумзаде Э.М., доктор химических наук, профессор кафедры «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов», ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

E.M. Movsumzade, Doctor of Chemical Sciences, Professor of Gas Chemistry and Chemical-Technological Processes Modeling Department, FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

Хамзин Ю.А., ассистент кафедры «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов», ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

Yu.A. Khamzin, Assistant of Gas Chemistry and Chemical-Technological Processes Modeling Department, FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

Каримова А.Р., преподаватель базовой кафедры «Газохимия», ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

A.R. Karimova, Lecturer of Gas Chemistry Basic Department, FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

Руднев Н.А., кандидат технических наук, доцент кафедры «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов», ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

N.A. Rudnev, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor of Gas Chemistry and Chemical-Technological Processes Modeling Department, FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation