

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО – ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

*На правах рукописи*

*УДК: 665.62*

**МУМИНОВ АБДУЛАТИФ АБДУМАЖИДОВИЧ**

**ПРОЦЕСС ИЗОМЕРИЗАЦИИ ФРАКЦИИ ГАЗОКОНДЕНСАТА И  
ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООКТАНОВОГО КОМПОНЕНТА  
ИЗОМЕРИЗАТ БЕНЗИНА**

**5A321302-Химическая технология нефти и газа и их переработка**

**Диссертация  
на получения академической степени  
магистра**

**Научный руководитель:  
к.т.н., доц. Тураев Т.Б.**

---

**ТАШКЕНТ-2014**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ ФРАКЦИИ ГАЗОКОНДЕНСАТА И ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООКТАНОВОГО КОМПОНЕНТА ИЗОМЕРИЗАТ-БЕНЗИНА</b> .....	7
1. Изомеризация и изомеризат бензин - высокооктановый компонент моторных топлив.....	7
2. Теоретические основы реакции изомеризации углеводородов.....	13
3. Изомеризат бензин и его свойства.....	16
4. Технология изомеризации углеводородов нефти и их свойства.....	22
<b>ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ I</b> .....	32
<b>ГЛАВА II. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ ФРАКЦИИ ГАЗОКОНДЕНСАТА И ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООКТАНОВОГО КОМПОНЕНТА ИЗОМЕРИЗАТ-БЕНЗИНА (ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ)</b> .....	33
1. Объекты и методы исследования.....	33
2. Фракция газоконденсата как сырье для процесса получения изомеризат- бензина.....	34
3. Лабораторная установка изомеризации фракции газоконденсата и методики анализа продуктов реакции.....	38
4. Катализаторы изомеризации углеводородов и выбор его состава для случая реакции с фракцией газоконденсата .....	40
5. Нарботка оптимальных условий получения изомеризат бензина.....	45
<b>ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ II</b> .....	50
<b>ГЛАВА III. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗОМЕРИЗАТ-БЕНЗИНА</b> .....	51
1. Эксплуатационные характеристики изомеризат-бензина.....	51
<b>ВЫВОДИ ПО ГЛАВЕ III</b> .....	61
<b>ГЛАВА IV. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ</b> .....	62
Технико-экономические показатели разработки и рекомендации процесса изомеризации фракции газоконденсата и получение высокооктанового компонента изомеризат-бензина.....	62
1. процесс изомеризации фракции газоконденсата и получение высокооктанового компонента изомеризат-бензина.....	62
<b>ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ IV</b> .....	63
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ(Основные выводы)</b> .....	64
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	65
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b> .....	72

## ВВЕДЕНИЕ

С целью активного претворения в жизнь антикризисных мер, предусмотренных в книге Президента Республики Узбекистан И.А. Каримова «Мировой финансово – экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана» отмечается, что «необходимо принять новые подходы к разработке современных технологий и их модернизации для получения различных нефтепродуктов высокого качества, отвечающих мировым стандартам, импортзамещению и конкурентоспособных на внешнем рынке» [1].

С этой целью, в последнее время идёт строительство новых заводов и модернизация имеющихся производственных мощностей. В докладе Президента Республики И.А. Каримова при подведении итогов за 2012 год говорится о том, что несмотря на сохраняющиеся серьезные проблемы в глобальной экономике, Узбекистан в 2012 году продолжил устойчивыми темпами развивать экономику страны, обеспечил стабильный рост уровня жизни населения, упрочил наши позиции на мировом рынке. В 2012 году начата реализация имеющего огромное перспективное значение, крупномасштабного проекта стоимостью более 4 миллиардов долларов США по производству синтетического жидкого топлива на основе очищенного метана совместно с Южноафриканской компанией «Сасол» и малайзийской корпорацией «Петронас». Это одно из немногих предприятий в мире, где будет выпускаться синтетическое жидкое топливо - сжиженный газ, авиакеросин и дизельное топливо «премиум-класса».[2]

Однако, необходимо отметить, что наряду с позитивным влиянием интеграции и глобализации на мировую экономику, возникают и определенные противоречивые моменты. Так, неравномерное развитие экономик отдельных государств, усиление различия социально-экономического развития различных стран, экологических угроз, существенная разница демографического роста в отдельных государствах препятствуют стабильному развитию мирового хозяйства.

В связи с этим, при определении текущих и перспективных мероприятий по социально-экономическому развитию нашей Республики, необходимо всесторонне учитывать воздействия последствий мирового финансово-экономического кризиса, именно с точки зрения воздействия этих процессов составлять и реализовывать программы экономического развития. Мероприятия такого плана широко и подробно изложены в работе Президента И.Каримова «Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана».

**Актуальность работы.** Изучение технологических схем процессов изомеризация углеводородов газа и газоконденсата, режимов работы отдельных аппаратов и их конструктивных особенностей, характеристика различных видов сырья дают основные направления получения разных продуктов и, соответственно, покажут основные направления развития современной газохимической и нефтегазоперерабатывающей промышленности. Это особенно важно в вопросах модернизации предприятий этой промышленности, а также в вопросах получения присадок моторных топлив.

Мировая тенденция по производству моторных топлив из нефтей является более чётким созданием композиций углеводородов из ароматических и изо-парафиновых углеводородов с применением беззольных присадок.

Разработка процесса изомеризации фракции углеводородов газа и газоконденсата для получения высокооктанового компонента моторного топлива изомеризат-бензина при изомеризации фракции углеводородов на новом составе катализатора, разработка технологии получения отдельных компонентов бензина из более дешёвых, качественных и подвижных углеводородных смесей имеет большое научно-практическое значение.

В связи с этим, настоящая магистерская диссертация, посвященная характеристике установки изомеризации фракции углеводородов газа и газоконденсата, работающего на Унитарного дочернем предприятии (УДП) «Шуртаннефтегаз», модернизации действующей установки, повышение

качества выходящей продукции и снижения затрат на энергопотребления, является актуальной.

**Объект и предмет исследования.** Объектом исследования является фракция газоконденсата.

Предметом исследования процесс изомеризации фракции газоконденсата и получение высокооктанового компонента изомеризат-бензина.

**Цель работы.** Целью настоящей работы разработка процесса изомеризации прямогонной фракции газоконденсата на катализаторе с получением более качественного составляющего топлива, изомеризат бензина. Поставленная цель достигается подбором наиболее качественного сырьевого источника – Шуртанского газоконденсата, выбором и получением катализатора процесса изомеризации, оптимизацией условий реакции изомеризации на катализаторе, изучением физико-химических и эксплуатационных характеристик полученного изомеризат бензина.

**В соответствии с целью работы решаются следующие задачи:**

- получить и определить показатели компонентов более качественных сортов моторных топлив;
- отработать технологию получения изомеризат бензина;
- изучить физико-химические и эксплуатационные свойства газоконденсатных бензинов.

**Основные задачи и гипотезы.** Разработка эффективного способа получения изомеризат-бензина из газового конденсата и снижение энергопотребления на установке.

**Методы, использованные в диссертации.** Фракционный состав, углеводородный состав, плотность, крекинг углеводородов, изомеризация углеводородов, алкилирование углеводородов.

**Научная новизна.** Для установления сочетаемости полученного бензина в составе компаунд бензина рассмотрены его отдельные показатели. Новизной работы являются выбор нового объекта исследования, получение из него наиболее качественного изомеризат бензина и наработки оптимальных параметров процесса изомеризации фракции газоконденсата.

**Практическая значимость.** На основе научно-прикладных разработок выполнена количественная оценка кинетических параметров

реакций превращения углеводородов на поверхности катализаторов в процессе изомеризации фракции газоконденсатов. Показано, что соотношение кинетических параметров зависит от активности и селективности применяемых катализаторов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения (основные выводы) и списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 72 страницах компьютерного текста, включает 18 таблиц и 6 рисунков. Список использованной литературы состоит из 75 наименований.

## **ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ ФРАКЦИИ ГАЗОКОНДЕНСАТА И ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООКТАНОВОГО КОМПОНЕНТА ИЗОМЕРИЗАТА БЕНЗИНА**

### **1. Изомеризация и изомеризат бензин - высокооктановый компонент моторных топлив.**

С момента появления первых двигателей внутреннего сгорания и до настоящего времени основными видами топлива для автотранспорта остаются продукты переработки нефти - бензины и дизельные топлива. Топлива представляют собой смеси углеводородов и присадок, пред-

назначенных для улучшения их эксплуатационных свойств. В состав топлив входят также углеводороды, выкипающие при температуре от 35<sup>0</sup> до 200°C, а в состав дизельных топлив - углеводороды, выкипающие в пределах 180-360 °C.

Бензины по своим физико-химическим свойствам применяются в двигателях с принудительным зажиганием (от искры). Более тяжелые дизельные топлива вследствие лучшей самовоспламеняемости применяются в двигателях с воспламенением от сжатия, т. е. в дизелях.

Производство топлив включает следующий комплекс основных технологических процессов переработки нефти и нефтепродуктов.

Первичная перегонка нефти производится в атмосферных или атмосферно-вакуумных ректификационных колоннах с целью разделения нефти на фракции. Бензиновая фракция, выкипающая в пределах 95-180°C, используется как компонент товарного бензина для автомобилей и как сырье для получения высокооктановых компонентов бензина.

Дизельная фракция, выкипающая в пределах 180-360°C, используется в качестве товарного топлива для быстроходных дизелей, а также как сырье для других процессов переработки нефтепродуктов. Кроме названных фракций вырабатываются также углеводородные газы, керосиновые фракции. Остаточными продуктами являются при атмосферной перегонке нефти - мазут, выкипающий при температуре выше 350°C, при атмосферно-вакуумной перегонке-вакуумные дистилляты, выкипающие в пределах 350-500 °C и гудрон, выкипающий при температуре выше 500 °C.

Крекинг-процессы предназначены для получения дополнительных количеств светлых нефтепродуктов термическим разложением остатков и гидрокрекинг.

При термическом крекинге тяжелые углеводороды, входящие в состав остаточных продуктов перегонки нефти (в основном, мазута и гудрона), при нагреве до температур 350-550°C и выше

расщепляются на более легкие углеводороды с образованием бензиновых, керосиновых и дизельных фракций. Для топлив термического крекинга характерна низкая химическая стабильность, которую улучшают путем введения в топлива специальных антиокислительных добавок.

При каталитическом крекинге используется катализатор, позволяющий изменять химический состав сырья в желаемом направлении. Сырьем являются вакуумные дистилляты, а также дизельные фракции других процессов переработки нефтепродуктов. Бензиновые фракции, получаемые при этом процессе, применяют в качестве компонента автомобильного бензина, их выход составляет 40-45%. При гидрокрекинге разложение тяжелого сырья происходит в присутствии водорода.

Важное место в нефтеперерабатывающей отрасли занимает каталитический риформинг - процесс получения высокооктанового компонента автомобильных бензинов в результате каталитических превращений низкооктановых бензиновых фракций, вырабатываемых при прямой перегонке и крекинге. Основная продукция этого процесса - катализат, используемый в качестве высокооктанового компонента автомобильного бензина. Его выход составляет до 85 %.

Существуют и другие процессы получения высокооктановых компонентов бензина (алкилирование, изомеризация).

Полученные при различных процессах топливные компоненты не используются в качестве готовой товарной продукции. Завершающим этапом приготовления товарных топлив является компаундирование (смешение) различных компонентов и введение присадок, улучшающих те или иные свойства топлив.

Тепловая энергия, совершающая полезную работу в двигателе внутреннего сгорания, получается в результате химических реакций между топливом и кислородом воздуха в процессе сгорания топлива в цилиндрах двигателя. В современных быстроходных двигателях процесс сгорания топлива протекает очень быстро - за десятые или сотые доли секунды.

Соответственно столь же быстро должны проходить процессы подготовки смеси топлива с воздухом. Указанное обстоятельство предъявляет определенные требования к качеству топлив, применяемых в двигателях автомобилей.

В карбюраторных двигателях топливо, подаваемое вместе с воздухом, должно быстро испаряться и образовывать гомогенную (однородную) смесь с воздухом. В дизелях подаваемое в цилиндры двигателя топливо с целью его быстрее испарения и перемешивания с воздухом должно хорошо распыливаться. Скорость сгорания топлива должна быть оптимальной с точки зрения получения наилучших мощностных и экономических показателей, обеспечения надежности и необходимого ресурса двигателей. Скорость распространения фронта пламени при нормальном процессе сгорания может меняться в пределах 15-50 м/с.

К важным эксплуатационным свойствам относятся также прокачиваемость топлива, склонность к нагаро- и шлакоотложениям, коррозионная активность, физическая и химическая стабильность.

Прокачиваемость топлива определяется температурой его помутнения и застывания, вязкостью, фильтруемостью и чистотой топлива (содержанием воды, механических и других примесей). Это эксплуатационное свойство относится, главным образом, к дизельным топливам [16].

Склонность топлива к нагаро- и шлакоотложениям зависит от содержания в топливе ароматических углеводородов, смолистых веществ, тетраэтилсвинца, сернистых соединений, легкоокисляющихся непредельных углеводородов, термической стабильности топлива.

Коррозионная активность топлива и продуктов его сгорания определяется наличием в топливе коррозионно-активных веществ (соединений серы, водорастворимых кислот и щелочей, натрия, ванадия и других металлов).

Физическая и химическая стабильность топлив характеризуется потерями от испарения, склонностью к расслаиванию отдельных компонентов топлив, гигроскопичностью, склонностью к окислению в процессе хранения топлива.

К числу эксплуатационных свойств топлива относятся и такие свойства, как пусковые, защитные, противоизносные и другие.

**Основные эксплуатационные свойства.** Наиболее важными для бензинов являются требования к детонационной стойкости и фракционному составу, от которых зависят их эксплуатационные характеристики.

Детонационная стойкость — важнейший показатель качества бензина, оказывающий в первую очередь влияние на работу двигателя. Детонация вызывается самовоспламенением наиболее удаленной от запальной свечи части бензиновоздушной смеси, горение которой приобретает взрывной характер.

Условия для детонации наиболее благоприятны в той части камеры сгорания, где выше температура и больше время пребывания смеси. Внешне детонация проявляется в появлении звонких металлических стуков - результата многократных отражений от стенок камеры сгорания образующихся ударных волн. Возникновению детонации способствуют повышение степени сжатия, увеличение угла опережения зажигания, повышенная температура окружающего воздуха и его пониженная влажность, сменности конструкции камеры сгорания. Вероятность детонационного сгорания топлива возрастает при наличии нагара в камере сгорания и по мере ухудшения технического состояния двигателя. В результате детонации снижаются экономические показатели двигателя, уменьшается его мощность, ухудшаются токсические показатели отработавших газов.

Бездетонационная работа двигателя достигается применением бензина с высокой детонационной стойкостью. Углеводороды, входящие в состав бензинов различаются по детонационной стойкости. Наименьшей детонационной стойкостью обладают нормальные парафиновые углеводороды. Остальные углеводороды, входящие в состав бензинов, по детонационной стойкости занимают промежуточное изложение. Варьируя углеводородным составом, получают бензины с различными эксплуатационными характеристиками.

В табл. 1 приводится теплота сгорания различных топлив.

Таблица 1

Теплота сгорания различных топлив

	Смесь	Необходимое для
--	-------	-----------------

Топливо	Топлива	Горячей смеси	сгорания количество воздуха, кг на 1 кг топлива
Автобензин	44000	2800	14,8
Дизельное топливо	42700	2770	14,4
Этиловый спирт	26000	2760	9,0
Метиловый спирт	22000	2760	6,5

Кроме этого топливо должно:

- своевременно и полностью сгорать в цилиндрах двигателя и образовывать минимальное количество токсичных веществ в отработавших газах;
- сгорать с наименьшим количеством нагара в камере сгорания и не вызывать отложения во впускной системе двигателя;
- обладать противоизносными и антикоррозионными свойствами;
- обеспечивать быстрый и надежный пуск двигателя при различных температурах окружающего воздуха.

Эффективность использования топлив в двигателях внутреннего сгорания в значительной мере определяется их эксплуатационными показателями, и в первую очередь такими, как испаряемость, воспламеняемость и горючесть.

Сгораемость характеризуется в основном фракционным составом топлива (температурными пределами выкипания отдельных фракций топлива) и давлением насыщенных паров (давлением пара, находящегося в равновесии с жидкостью при данной температуре).

Воспламеняемость и горючесть определяются температурными и концентрационными пределами воспламенения, пределами устойчивого горения, температурой самовоспламенения, устойчивостью против детонационного (взрывного) сгорания.

Для получения качественного и экологически чистого бензина достаточным и целесообразным условием является создание удачной его композиции с оптимальным соответствием их эксплуатационным показателям (октановое число, кислородный индекс и др.), состоящим из удовлетворительного группового состава (метановые, нафтеновые и ароматические углеводороды), наполнителей, добавок, ингредиентов и в

особенности беззольными, инициирующими горению топлива, присадками. Разработанные технологии и действующие на НПЗ производства бензинов основаны на прямой и вакуумной перегонки нефтей [17], каталитическом реформинг остаточных нефтяных фракций [18], изомеризации лёгких фракций углеводородов, гидроочистке топливных фракции и др.[19]. Маркировка бензинов осуществляется компаундированием смеси из соответствующих продуктов, полученных из вышеуказанных отдельных процессов в соответствии с их эксплуатационными свойствами марок АИ-80, АИ-91, АИ-95 и т.д. при нормировании к ним тетраэтилсвинца- до 1,5-2,5 г/кг топлива [20]. Такая организационная структура производства моторных топлив, действующие на НПЗ является недостаточным.

Поэтому для получения качественных марок топлив необходимо иметь дополнительный перечень технологии производства следующих компонентов компаунд топлива:

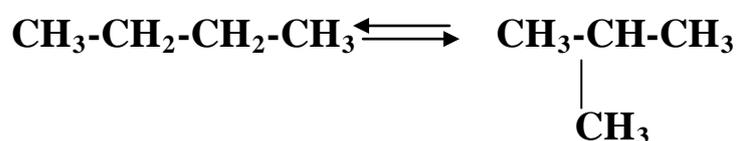
- Изомеризат бензина (состоящего в основном из изомеров C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>);
- Алкилат бензина (состоящего в основном из изо-октана);
- Изо-эфиров (метил- или этилтретбутилового эфира)-беззольной присадки;
- Гидроизомеризат нефтепродуктов (наполнитель, обогащенный водородом с более разветвленной структурой углеводородов.).

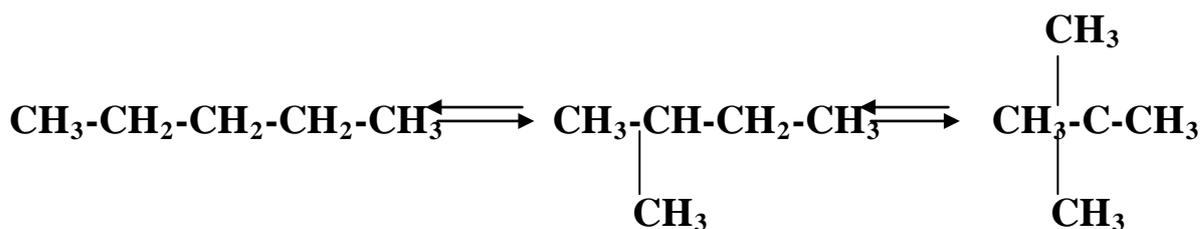
Моторные топлива состоят из прямогонного бензина, реформата и антидетонационных присадок (добавок) [21], улучшающих качество компаунд бензина.

## 2. Теоретические основы реакции изомеризации углеводородов

Реакции изомеризации являются дополнительным источником изобутана, изопентана и циклогексана. Эти реакции играют также важную роль в некоторых процессах нефтепереработки (каталитический крекинг и риформинг), когда n-парафины изомеризуются в разветвленные углеводороды, имеющие значительно более высокое октановое число.

Эти реакции являются обратимыми процессами, при которых устанавливается термодинамическое равновесие между нормальными и изопарафинами





или пяти- и шестичленными нафтеновыми углеводородами:

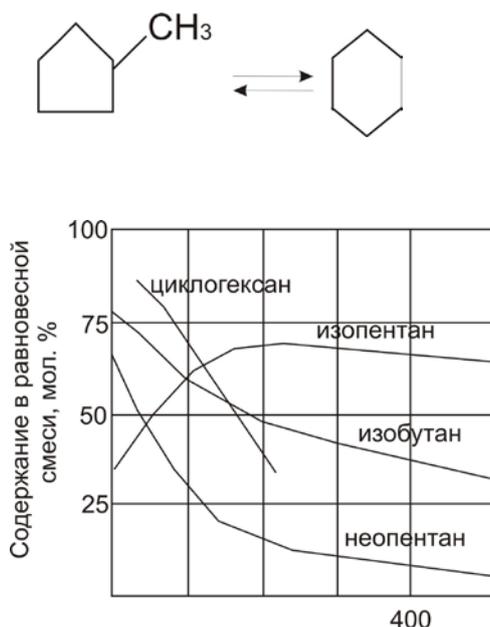


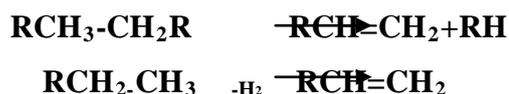
Рис.1. Температурная зависимость равновесного содержания изобутана, изопентана и циклогексана в смеси при изомеризации соответствующих углеводородов

Об изменении содержания циклогексана и равновесной смеси при изомеризации н-бутана, н-пентана или метилциклопентана в зависимости от температуры можно судить по данным рисунка 1. Как видно из рисунка, в равновесной смеси, полученной при изомеризации бутана, содержание изобутана непрерывно падает с повышением температуры. В случае изомеризации пентанов то же самое наблюдается для неопентанов, в то время как содержание изопентана проходит через максимум при 180-200°C. Это показывает, что при низких температурах самым стабильным из углеводородов с открытой цепью является наиболее разветвленный изомер, а при высокой температуре — н-парафин. При изомеризации метилциклопентана в циклогексан количество последнего в равновесной смеси быстро падает с ростом температуры. Термодинамические данные показывают, что при изомеризации н-бутана в изобутан и особенно метилциклопентана в циклогексан желательна более низкая

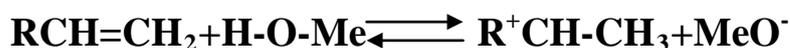
температура [22]. Максимальная равновесная конверсия н-пентана в изопентан, наоборот, достигается примерно при 200°C.

Изомеризация парафинов может осуществляться под влиянием хлористого алюминия или бифункциональных контактов, состоящих из металлов платиновой группы на носителе кислотного типа (окись алюминия, алюмосиликат, цеолит).

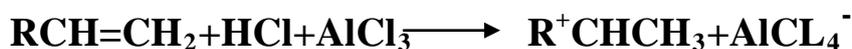
Реакция изомеризации протекает по ионному механизму через промежуточное образование карбониевых ионов. Сначала вследствие крекинга парафина или в результате его дегидрирования получают олефины:



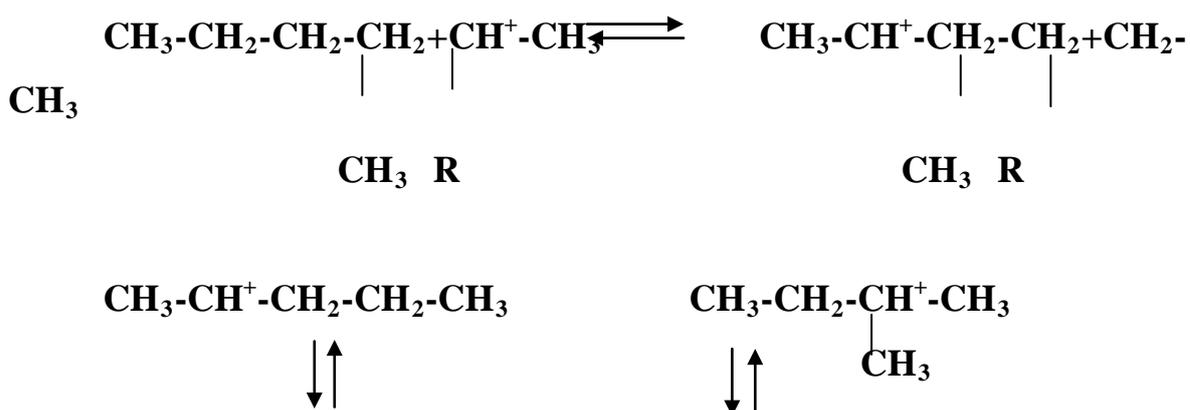
Из олефинов на гетерогенном контакте за счет его активных центров, играющих роль доноров протона, образуются ионы карбония:



Для успешного протекания изомеризации в присутствии хлористого алюминия необходим катализатор - хлористый водород, так как карбониевые ионы образуются только при совместном действии на олефин хлористого алюминия и хлористого водорода:



Ионы карбония способны отрывать атомы водорода (в виде гидрид-ионов) от других молекул углеводорода и изомеризоваться с перемещением атомов -водорода или алкильных групп внутри молекулы. В результате происходит ионно-цепной процесс изомеризации:





Мировой опыт производства более качественных марок бензинов «Премиум» и «Регуляр», в основном, состоит из вышеперечисленных компонентов с кислородным индексом до 4 % масс, которые удовлетворяют эксплуатационные требования двигателей иномарок автомобилей (более интеллектуальные требования к моторным топливам). Указанные бензины к настоящему времени избавились от использования металлоорганических присадок типа (ТЭС). Даже если их используют для регулируемости детонируемости топлив, которые не превышают 1,5 г/л бензина, а не для увеличения октанового числа по моторному методу.

Всемирная тенденция автомобилестроения развивается по созданию быстроходных двигателей с малой перегрузкой на его вес, с большим перечнем требованием на топливо:

- высокая окисляемость топлива с эффективным его сгоранием;
- низкое содержание сернистых веществ и других включений;
- отсутствие смолистых веществ и других включений;
- использование менее токсичных компонентов;
- низкое нагарообразование;
- высокое октановое число при обеспечении высокой теплотворной способности;
- наиболее экологически чистые продукты их сгорания [25].

Вышесказанные вопросы решаются с разработкой более качественных компонентов компаунд-бензина с достижением умеренных параметров работы двигателей внутреннего сгорания.

В странах с развитым машиностроением и различных топлив к ним достигается высокая эффективность эксплуатации автомобилей [26].

Моторные топлива состоят из прямогонного бензина, реформата, антидетонационных присадок и добавок, увеличивающие качество компаунд - бензина.

Бензины - сложные смеси лёгких углеводородов, выкипающие в пределах 30-125<sup>0</sup>С. Получают как топливо в карбюраторных двигателях с искровым зажиганием и в качестве растворителей в различных отраслях промышленности, для экстракции и других целей.

Бензины принято разделить по их использованию на автомобильные, авиационные и бензины-растворители, а по методам получения из нефти - на бензины прямой перегонки, термического крекинга, каталитического крекинга, риформинга, гидрориформинга и платформинга:

а) Авиационные марки Б-100/130; 95/130; 91/115 и 65/70-бензины прямой перегонки, каталитического крекинга и риформинга с добавкой высококачественных компонентов. Зарубежные автомобильные бензины марки: А: 73; 80; 91/96; 100/130; 115/145; 80/87 и др., используемые в качестве топлива для реактивных двигателей [27].

б) Автомобильные бензины: марки Аи-80, Аи-91, Аи-95 Аи-98 лёгкие фракции нефти, выкипающие в пределах 40-205<sup>0</sup> С и применяемые в качестве топлива для автомобильных карбюраторных двигателей. В качестве топлив а) и б) изготавливают как этилированные и неэтилированные бензины [28].

Зарубежные автомобильные бензины известны 5 марок С - для холодных условий, М - умеренных, W - для тёплой погоды, Н - для жаркого климата, Е - для особо тяжёлых условий.

Бензины указанных марок имеют одинаковые температуры перегонки: 50 % - не выше 120<sup>0</sup>С, 90 %- не выше 191<sup>0</sup> С и не выше 225<sup>0</sup> С; содержание фактических смол не более 5 мг/100 мл. Они отличаются друг от друга температурой перегонки 10% фракции, давлением и насыщенными паров и температурой, при которой сохраняется стандартное соотношение паровой и жидкой фаз.

Выпускают два сорта бензина каждой марки (по антидетонационным свойствам)-обычный и премиальный. Все бензины обычного сорта имеют октановые числа по методу исследования не менее 90 и по моторному не менее 82, а премиального сорта – соответственно 96 и 88. Существуют этилированные и неэтилированные бензины [29]. Этилированный бензин-бензин, в который добавлена этиловая жидкость. При сгорании

этилированного бензина в двигателе внутреннего сгорания остается примерно до 2 % свинца от всего количества, содержащегося в бензине.

В США уже в 1992 году введён в действие закон об обязательном введении в моторные топлива (МТБЭ) с ограничением 7 об. Высказываются опасения, что повышенное содержание кислорода в МТБЭ может привести к увеличению эмиссии NO. В Южной Корее и Таиланде планируется применять закон об обязательном использовании в составе бензина МТБЭ, аналогичный принят в США. В работах [30, 31] описан способ получения сверхоктанового бензина из ароматических продуктов с высоким содержанием парафинистых углеводородов с температурой выкипания 204-316 °С, который основан на гидрировании. В первый реакционной зоне (P3) с целью его обессерования и гидрирования только одного цикла АРУ и P3. Продукты P3 гидрируют на КТ, содержащем металлические Fe и одно или более соединений щелочно-земельных металлов при 225-430° С и парциальном давлении 687 атм. При этом происходит активное гидрирование в крекинг АРУ с образованием нафтенов и алкилбензолов, продукт является высокооктановым компонентом, и имеет широкие пределы выкипания и содержит дополнительно АРУ с тремя и более конденсатными циклами. Эта функция может быть также прогидрирована с получением других топлив или компонентов химического сырья [32]. Аналогично в зоне реакции (3P) сырье подвергают гидрированию для обессерования, деазотирования и насыщения только одного цикла. Продукт подвергают в (3P) гидрокрекингу для расщепления других циклов для АРУ с получением компонентов с более низкими молекулярными массами и пределами выкипания жидких продуктов гидрокрекинга, разделяют их на две фракции. Первая (204-316 °С) обогащённая нафталином, подвергается селективному гидрированию и крекингу на катализаторе, содержащем металлическое Fe и модифицированном одним или несколькими щелочными или щелочноземельными металлами. При 225-430 °С и

давления 68 атмосфер с получением бензина и компонентов смеси моторных топлив с меньшими молекулярными массами и повышенными О.Ч. Вторую (316-399), обогащённую полициклическими с тремя или более циклами подвергают гидро-крекингу с получением бензина или компонентов моторных топлив [33].

Авторами Harand.I., Mohsen N. и др. патентуется способ получения высокооктанового бензина из алканов C<sup>+</sup> и алкенов C<sup>+</sup>. Смесь изо-алкенов C и MeOH (избыток MeOH по сравнению со стехиометричным количеством -200 %) подвергают этерификации для получения метил-треталкиловых эфиров. Продукты, содержащие эфиры, не превращённые MeOH и УВ, подают на фракционирование для выделения бензина C<sup>+</sup>, обогащённого метил-трет-бутиловым и метил-трет-амиловыми эфирами. MeOH и УВ до C из секции фракционирования в смеси с сырьём, обогащённым АРУ и алкенами, подвергают переработке в присутствии среднепористого металлсиликатного катализатора и при температуре 250-300<sup>0</sup>С и давлении 50-3000 кПа. При этом получают бензин C, обогащённый алкил – АРУ, поток алканов C и поток УВБ < C. Алканы C подвергают амортизации при 530-800<sup>0</sup>С, давлении 5-1000 кПа и объёмной скорости 0,1-500 ч. в стационарном или псевдожиженном слое среднепринятого металл-силикатного катализатора. Из продуктов выделяют АРУ и алкены, которые рециклизируют в предыдущую стадию, а также превращённые алканы, которые рециклизируют в стадию ароматизации до полного их использования [34].

В Западной Европе и США ожидается рост потребности в кислород-содержащих компонентах моторных топлив, которые будут отвечать как в экономическим и экологическим требованиям. Для решения этих требований автор Mays M.A. использовал метил-трет-бутиловый эфир и их смеси в составе неэтилированного бензина, что позволит уменьшить применение ТЭС, снизить эмиссию Рво 25-30 на 15-20 % [35].

Для получения вышеуказанного эфира Whisenhunt Pavid E, Byers Gregg L и другие запатентовали усовершенствованный процесс получения высокооктановой присадки. Они получают его этиризацией метанола изобутиленом. С целью использования избыточного против стехиометрии (2,5 раза) количества метанола, используемого для этиризации, процесс проводят в двух реакторах. В первом метанол реагирует со смесью УВС, затем поступает во второй реактор с тем же катализатором, куда подается также вода и дополнительное количество смеси УВС. На катализаторе происходит гидратация с образованием трет-бутилового спирта, который может быть использован как высокооктановая присадка к бензину. Усовершенствованный процесс позволяет довести общее соотношение между метанолом и изобутиленом от 0,3 до 0,99 [36].

Фирма *Produktos Ecologicas*, объединяющая ряд компаний и *Petroles Mexicanos (Pemex)* приняли решение о совместном строительстве в Мексике завода по производству метил-трет-бутилового эфира [37] мощностью 2067 м/сутки. Фирма *M.W.Kellogg Co.* закончила строительство в Техасе двух заводов по производству 1: на НКК фирмы *Global Octanes d Deer Park* мощностью 1988 м (сутки и НПЗ фирмы *EGP Fuels* (отделение *Enron* стр.) в Хьюстоне мощностью 2385 м (сутки и фирмой *Alberta Envi Rofuels Ins.* пущен завод по производству в Эдмонтоне мощностью 1956 м (сутки, построенный для совместного предприятия фирм *Nesfe oil* и *Chevron*) [38]. Рациональное использование нефтяного сырья изомеризаты-компоненты неэтилированного бензина получают из лёгких фракций углеводородов.

#### **4. Технология изомеризации углеводородов нефти и их свойства**

Углеводородный состав гексановой фракции и продуктов низкотемпературной изомеризации ее на пилотной установке Краснодарского филиала ВНИИ Нефтехима представлена в таблице 2. Изомеризацию проводили при температуре 120-150<sup>0</sup>С, давлении 4 МПа,

объёмной скорости подачи сырья 0,5-2 ч<sup>-1</sup> и мольном отношении водород: сырьё-4:1. из изомеризата ректификацией были выделены образцы изогексановой фракции с октановым числом по исследовательскому методу (О.Ч. по И.М.) 85,2; 87 и 93,1 [39].

Таблица 2.

Химический состав изомеризат-бензина

Углеводороды	Содержание % (масс.)	
	В гексановой фракции	в изомеризате
C <sub>2</sub> - C <sub>3</sub>	-	0,30
C <sub>4</sub>	-	0,57
Изопентан	-	0,47
<i>n</i> -Пентан	0,06	0,30
Циклопентан	0,21	0,13
2,2-Диметилбутан	0,09	25,31
2,3-Диметилбутан	1,68	8,20
2-Метилпентан	18,27	28,25
3-Метилпентан	19,29	15,86
<i>n</i> -Гексан	49,70	10,56
Метилциклопентан	9,29	3,86
Циклогексан	0,53	4,50
ΣC <sub>7</sub>	0,82	0,39
Бензол	0,07	-

При олигомеризации *n*-бутиленов, содержащихся во фракции углеводородов C<sub>4</sub>, из которой тем или иным способом удалена часть изобутилена (например, рафинат II), в процессе октола образуются в основном олефины C<sub>8</sub> и C<sub>12</sub>. Этот процесс протекает в жидкой фазе в присутствии гетерогенных каталитических систем. Используя один из возможных типов катализаторов, можно получить олигомеры с более или менее разветвлённой структурой. Более разветвлённые олигомеры могут найти применение не только в нефтехимическом синтезе, но и при производстве автомобильных бензинов [40].

Схема одноступенчатого процесса олигомеризации приведена на рисунке 1. Сырьём служит смесь фракции C<sub>4</sub> с рециклом. После нагрева до температуры не выше 38<sup>0</sup>С сырьё поступает в реактор (R), который

работает под повышенным давлением, достаточным для поддержания реагирующих продуктов в жидком состоянии. От продуктов, уходящих из реактора, отделяется не превращенная фракция  $C_4$ , часть которой используется в качестве рецикла, а остальное отводится с установки. Фракцию олигомеров  $C_8$  получают путём вакуумной перегонки олигомеров, от которых отделена не превращенная фракция углеводородов  $C_4$ . В процессе олигомеризации отходящие потоки (газы и сточная вода) не образуются [41].

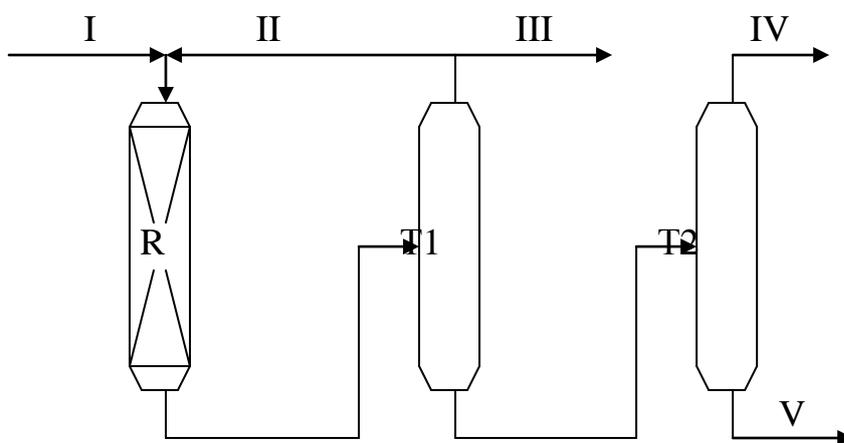


Рисунок 2. Схема одноступенчатого процесса октола: I – сырьё; II – рецикл (фракция  $C_4$ ); III – отработанная фракция  $C_4$ ; IV – октены; V – олефины  $C_8$  и выше; T1 и T2 – ректификационные колонны.

Процесс алкилирования с применением твёрдого катализатора состоит из трёх отдельных секций: секции подготовки (очистки) сырья, реактора и секции фракционирования. Упрощённая технологическая схема процесса показана на рисунке 3.

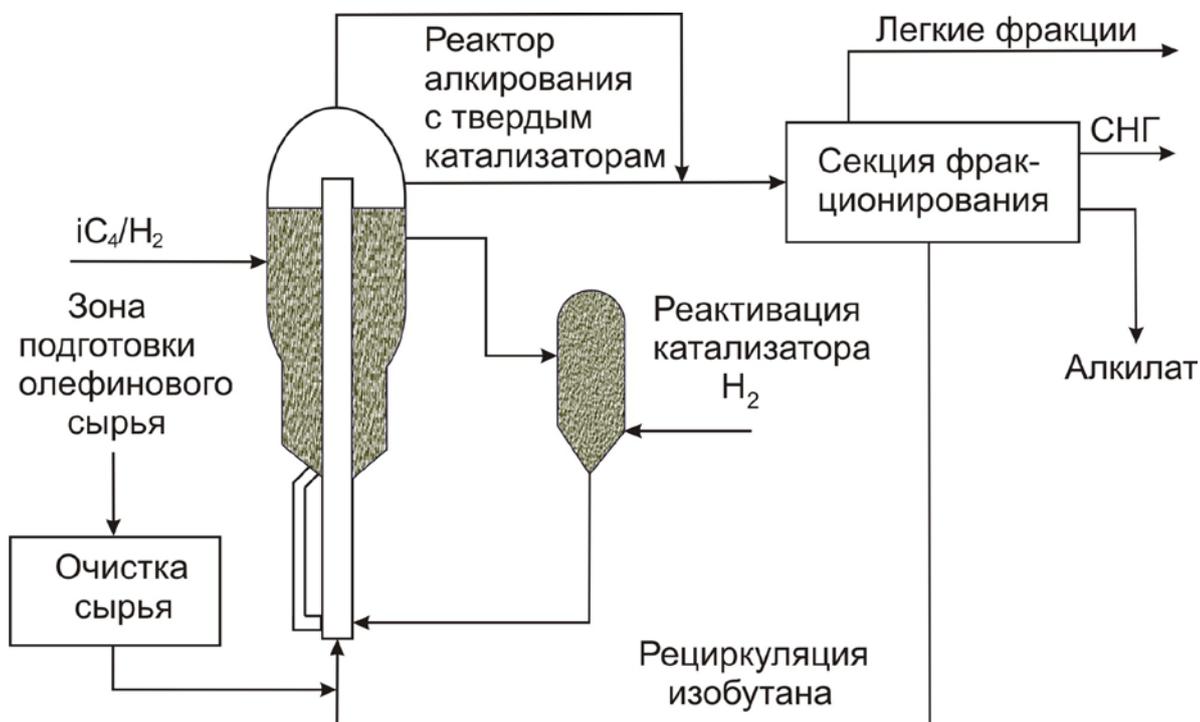


Рисунок 3. Принципиальная схема процесса алкилирования на твёрдом катализаторе.

Для предварительной очистки сырья применяется промышленная технология, аналогичная технологии фтористоводородного алкилирования и других процессов переработки нефти. Во время предварительной очистки из сырья удаляют диолефины, соединения серы, кислорода и азота, которые могут подавлять активность катализатора и даже полностью дезактивировать его.

Два основных соображения обуславливают успех процесса алкилирования на твёрдом катализаторе. Во-первых, адекватное отношение И/О для обеспечения максимальной селективности к целевым продуктам. Во-вторых, продолжительность контакта между реагентами и катализатором должна быть оптимизирована для достижения высокой степени конверсии при минимизации таких вторичных реакций, как изомеризация, приводящая к ухудшению октановых характеристик алкилата [42].

Повышение выхода и качества бензина можно достигать гидрокрекингом лёгких углеводородов. Правильный выбор катализатора для гидроочистки сырья, используемого в процессе каталитического

крекинга флюид, может привести к повышению эффективности реакции гидрообессоривания, гидродеазотирования, гидрирования ароматических углеводородов и гидроизомеризации [43].

Это ускорило проведение исследований, которые были направлены на разработку нефти и организовать производство синтетических топлив. Для увеличения производства бензинов очень часто применяли гидроочистку сырья [44]. В 90-х годах появились новые подходы к охране окружающей среды: ухудшилось качество нефти, возникли трудности с ее получением и ужесточились требования к качеству продуктов переработки.

Уменьшение содержания полярных соединений вызывает такой же эффект, как и гидродеазотирования в отношении выхода продуктов и избирательности катализатора ККФ [45].

Гидрообессоривание приобретает все большее значение в связи с тем, что имеется прямая связь между содержанием серы в сырьё и продуктах ККФ. Концентрация серы в автобензинах – очень важный параметр, потому что сера отравляет катализатор на основе благородных металлов, который применяется в системах дожигания, устанавливаемых в автомобилях. Законодательство (CARB phase II) требует, чтобы концентрация серы в автобензине была ниже  $4 \cdot 10^{-4}\%$  [46].

Синтезу и разработке технологии *изо*-эфиров уделяется большое внимание из-за их высокой чистоты присадки [47] к моторным топливам взамен ядовитых разновидностей присадок элементарноорганических соединений [48]. Существуют различные способы синтеза [49] и разновидности *изо*-эфиров [50], базирующихся на реакции взаимодействия *изо*-олефинов со спиртами [51]. Несмотря на крупнотоннажное производство высокооктановых присадок метилтретбутилового эфира (МТБЭ) (октановое число 117-120) за рубежом [52], региональное освоение технологии и применение его в наших бензинах является актуальным. С вводом производства этилена и бутена-1 на Шуртанском

газохимическом комплексе (ШГХК) только теперь открылась возможность получить полупродукты (этилен, бутен-1, *изо*-бутилен, *изо*-бутиловый, *трет*-бутиловый спирты и другие) для синтеза присадок топлива- *изо*-эфиров. Однако синтез основных полупродуктов для них (*изо*-бутен, *изо*-бутиловый, *трет*-бутиловый спирты) также на этилене ШГХК ещё не осуществлён.

В статье [53] приводятся данные о разработке и синтезе полупродуктов (*изо*-бутилового, *трет*-бутилового (ТБС), *этил*-*трет*-бутилового (ЭТБЭ), *ди**изо*-пропилового (ДИИПЭ), *дитрет*-бутилового эфиров (ДИТБЭ), из *изо*-бутена и этилена.

Все топлива, включающие кислородсодержащие компоненты, дают пониженные выбросы оксида углерода (СО) в окружающую среду и несгоревших углеводородов, но некоторые имеют более высокие смесительные характеристики, чем другие компоненты (таблица 3). Некоторые спирты, например метанол, требуют добавления специальных растворителей, обеспечивающих минимизацию перераспределения по фазам в присутствии воды [54, 55]. Метанол и этанол имеют высокие значения упругости паров в смесях по Рейду, превышающие норму-0,16 МПа. В отличие от спиртов, упругости паров в смесях МТБЭ, ЭТБЭ (*этил*-*трет* *бутиловый* эфир) и МТАЭ (*метил*-*трет* *амиловый* эфир) значительно ниже, что делает их более желательными компонентами бензина [56].

Низкомолекулярные *изо*-эфиры являются эффективными растворителями различных органодисперсий [57], экстрагентами масел [58], беззольными присадками моторных топлив (бензинов) [59] и т.д., что позволило интересу разностороннего их синтеза [60], росту много тоннажного мирового производства (более чем 50 млн.т./год) и широкого применения [61].

Таблица 3.

Характеристики кислородных соединений, служащих компаундирования при приготовлении моторных топлив

Соединение	Температура кипения, °С	Давление насыщенных паров по Рейду кПа	Среднее октановое число (И+М)/2 **	Для кислорода, % (масс)	Пределы смешения	
					% (об)	%

Спирты:						
Метанол	64	414	120	50	-	-
Этанол	78	124	115	35	10	3,7
Смесь с метанолом	63/82	214	108	35	9,5	3,7
ТБС*						
Эфиры:						
МТБЭ	55	55	110	18	15	2,7
ЭТБЭ	72	22	111	16	13	2,0
МТАЭ	86	7	106	16	13	2,0

\* Трет - бутиловый спирт-компонент автомобильного бензина

\*\* И – исследовательский метод; М – моторный метод

При этом не в полной мере имеются сведения в области познания кинетики реакцией в ряду с ростом молекулярной массы и структурных особенностей исходных компонентов реакций синтеза.

В работе [62] показаны результаты исследования каталитической кинетики реакции этерификации низкомолекулярных спиртов с изо-бутеном и обсуждаются вопросы влияния кислотности катионита на скорость реакции (наиболее существенные критерии) этерификации.

Известные свинцовые, марганцевые, фосфорные и другие разновидности присадок имеют существенные недостатки: сильное нагарообразование, окислительное воздействие на двигатели, загрязнение окружающей среды [63]. Их можно существенно снизить или ликвидировать сочетанием в составе присадок лёгких изо-эфиров, изо-ацетатов (О.Ч. по им выше) и другие, а также выбором исходного сырья для бензинов.

Наиболее распространённая технология для изо-эфира – этерификация низкомолекулярных спиртов изо-бутеном в присутствии кислотных катализаторов, при удачном выборе которого в соответствующих условиях реакция протекает с высокой скоростью и количественным выходом 90-95 %; в кипящем слое кислотно-активированных катионитов-при 50-100<sup>0</sup>С.

На Шуртанском газохимическом комплексе (ШГХК) на установке Бутен-1 производство изо-бутена может составлять до 5 тыс. т/год. Кроме того, он образуется при реформинге нефтепродуктов на Ферганском и Бухарском НПЗ (1,5-2,0 тыс. т/год).

Нами разрабатывалась технология получения изо-эфиров из изо-бутена (изо-бутанола каталитической дегидриротацией на безводной окиси алюминия) и низкомолекулярных спиртов. Отрабатывались оптимальные условия для катионита КУ-2: температура-85-90<sup>0</sup>С, время контакта – 0,5-1,0с при соотношении изо-бутен: этиловый спирт 1,2:1 моль. Выход изо-эфира – 92,2 % от теоретического, при конверсии изо-бутена – 80,4 % на массу для случая однократного контакта с катализатором.

Основные проблемы в области производства автомобильного топлива и пути их решения «ЛУКОЙЛ» несколько лет назад прекратил производство этилированных бензинов. Автомобильное топливо, вырабатываемое в настоящее время ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» и ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка», по качественным показателям отвечает требованиям ГОСТ 51105-97 и европейскому стандарту EN 228. Применение таких бензинов позволяет обеспечить соблюдение Европейских экологических норм (Евро-2) по количеству вредных выбросов автотранспорта. Однако, в Европе сегодня рассматривается новая редакция EN 228, в которой ужесточаются требования к автобензинам, в частности, по содержанию бензола и серы. Вводятся нормирование ароматических и олефиновых углеводородов, а также ограничения на содержание различных оксигенатов (по кислороду не более 2,3%) и обязательное применение моющих присадок. Разработка новых норм EN 228 должна обеспечить выполнение более жестких требований по выбросам вредных веществ автомобильным автотранспортом Евро-3, которые введены с 2000 г., и Евро-4, которое должно вступить в действие с 2005 г. Требования к бензинам Европейского союза: Показатели. Евро-2. Евро-3. Евро-4. Содержание бензола (max), %. 5,0;1,0'1,0,Содержание серы (max),ppm. 0,05,150pO; Содержание ароматических компонентов (max), %. – 42:30.Содержание олефиновых компонентов (max), %. 18-14 Содержание кислорода (max), %. - 2,3; 2,7 Фракционный состав, %: до 100 <sup>0</sup>С перегоняется, не менее 70% до

150 °С перегоняется до 90%, давление насыщенных паров, кПа, не более – 4,6; 7,5; 6,0. Наличие моющих присадок – обязательно. Аналогичное ужесточение действующих норм на показатели качества моторных топлив, предложенное мировыми производителями автомобилей и опубликованное в декабре 1998 г., рекомендуется Всемирной топливной хартией. Наряду с ужесточением экологических требований к качеству вырабатываемых автобензинов перед отечественной нефтепереработкой возникла другая проблема, вызванная, в первую очередь, ростом в стране числа импортных автомобилей, - необходимость увеличения производства бензинов марки АИ-91 и выше для удовлетворения растущей потребности в них при одновременном сокращении объемов выработки бензина А-76. Увеличить производство высокооктановых бензинов с улучшенными экологическими свойствами возможно путем модернизации технологических процессов каталитического риформинга и строительства установок изомеризации, каталитического крекинга и алкилирования, а также за счет вовлечения в состав бензинов кислородосодержащих компонентов и октаноповышающих присадок и добавок. Использование алкилата и изомеризата в составе автобензинов, безусловно, предпочтительнее, чем повышение «жесткости» процессов риформинга и крекинга, так как при этом возникают трудности с обеспечением норм на содержание бензола, ароматических и олефиновых углеводородов. В табл. 2 представлены данные по компонентному составу бензиновых фондов России, США и Западной Европы. Отличительной особенностью бензинового фонда России является то, что в нем низка доля алкилата, изомеризата и бензина каталитического крекинга. Ввод новых мощностей и установок каталитического крекинга позволит увеличить глубину переработки нефти и получить сырье для производства алкилата и кислородосодержащих соединений (КСС): метил-трет-бутилового и метил-трет-амилового эфиров. Компонентный состав бензинового фонда России, США и Западной Европы Общий бензиновый фонд, млн т в год. 23,5 365 125.

Таблица 4.

## Компонентный состав бензинового фонда России, США и Западной Европы.

Наименование компонентов, %	Состав, %		
	Россия	США	Западная Европа
Бутаны	2,6	5,5	5,7
Бензин каталитического риформинга	54,3	34,6	46,9
Бензин каталитического крекинга	20,4	36,1	27,1
Изомеризат	1,9	4,7	5,0
Алкилат	0,6	13,0	5,9
Бензин прямой перегонки	11,2	4,0	7,6
Бензин термического крекинга и коксования	4,0	-	-
Бензин гидроочистки	3,5	-	-
Оксигенаты	1,5	2,1	1,8

Без увеличения объемов производства алкилата, изомеризата, КСС выработка товарных бензинов, отвечающих перспективным европейским требованиям, невозможна. Поэтому в планах развития и реконструкции ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка» предусматривается ввод мощностей изомеризации. Однако, для этого требуются значительные капиталовложения. В настоящее время при производстве товарных автобензинов АИ-80 и АИ-91 ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка» использует добавку БВД ТУ 38.401-58-228-99 и гидрированную фракцию С<sub>6</sub>-С<sub>8</sub>. Высокооктановая добавка АвтоВЭм на основе монометиланилина с добавкой органических соединений не получила широкого применения, однако Волгоградский НПЗ имеет разрешение (допуск) на производство и применение бензинов с этой добавкой. На ряде нефтеперерабатывающих предприятий при производстве неэтилированных бензинов в качестве антидетонатора наряду с марганцем применяют органические соединения железа (феррацен). Расчеты показывают экономическую целесообразность применения композиционных высокооктановых добавок БВД, АвтоВЭм,

Феррада и других, так как они обеспечивают необходимую детонационную стойкость товарных бензинов при снижении токсичности отработанных газов в процессе эксплуатации автомобиля благодаря исключению из бензинов соединений свинца. Однако все зольные антидетонаторы, кроме ТЭС, имеют существенный недостаток - до сих пор полностью не решена проблема выноса окислов металла из ДВС. По мнению Владимира ЮХНЕВА, генерального директора ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепродукт», Владимира ЗЯЗИНА, главного инженера, Юрия МОРОШКИНА, главного технолога ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка». Главная трудность в области производства бензинов, отвечающих требованиям Евро-3 и Евро-4, заключается в обеспечении норм по содержанию серы и бензола, а этого можно достичь только путем замещения в товарных бензинах части реформата изомеризатами и алкилатами, исключения из бензиновых композиций бензинов коксования и термокрекинга.

## **ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ I**

Из анализа результатов известных первоисточников, посвящённых технологиям получения качественных сортов моторных топлив, можно сделать следующие выводы:

- известные технологии получения топлив, находящиеся в эксплуатации в зарубежных фирмах, в основном, направлены на получение компаунд бензинов с более качественными эксплуатационными свойствами;
- имеются тенденция снижения содержания ароматических углеводородов до 20-25 % на бензин;
- компаунд бензины, в основном, содержат изомеризат, алкилат и реформат бензины с беззольными присадками;

- на соответствующих фракциях углеводородов нефти допускается проводить процесс их изомеризации на окислах d-элементов, нанесённых на алюмоносиликаты;
- несмотря, на успехив в области производства изомеризат и алкилат бензинов, не обнаружено сведений получения их из углеводородов газоконденсата;
- отсутствуют технологические разработки по изомеризации газовых, лёгких и тяжёлых фракций углеводородов газоконденсата;
- нет сведений по технологиям получения качественных сортов компаунд бензинов из изомеризат бензина на основе газоконденсата при разработке их экологические чистые составы.

В связи с изложенными имеет большой научно-практический интерес разработка технологий на более качественных составляющих компаунд бензинов из газоконденсата с большим социально-экономическими эффективностями.

Таким образом, из малосернистого газоконденсата месторождения Шуртан получен прямогонный бензин, как более качественное исходное сырье для изомеризации на катализаторе.

## **ГЛАВА II. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ ФРАКЦИИ ГАЗОКОНДЕНСАТА И ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООКТАНОВЫЙ КОМПОНЕНТ ИЗОМЕРИЗАТ БЕНЗИНА (ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ)**

Для получения изомеризат бензина из газоконденсата были выделены прямогонный бензин, реформинг бензин заимствовали из производственной партии Бухарского НПЗ и метилтретбутиловый эфир (присадка вместо тетраэтилсвинца) синтезировали по известной методике . Указанные компоненты в различных соотношениях компаундировали в качественно новый состав бензина, соответствующего известным маркам бензинов АИ-80 и АИ-91.

При этом разработали их оптимальные соотношения и рассмотрели технологию получения компаунд бензинов. Исследованием физико-химических и эксплуатационных свойств компаунд бензинов из газоконденсата установили, что им свойственны высокие октановые числа (о.ч.), более экологически чистые с удовлетворительными показателями работы двигателя в различных нагрузках.

## 1. Объект и методы исследования

Узбекистан является седьмым по счету среди газодобывающих стран мира и объем добычи и переработка газа превысила за 50 млрд. м<sup>3</sup>/год. Из эксплуатируемых месторождений более чем 60% являются газоконденсатными.

Газоконденсат-углеводородный спутник природного газа, конденсируемый из углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> в нормальных условиях с температурой начала кипения 35-45 °С и с концом кипения 360-410°С, состоящий из суммы различных (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>) углеводородов с групповым составом:

парафиновые - 28-60%

нафтенновые - 25-45%

ароматические -47-37%

## 2. Фракция газоконденсата как сырье для процесса получения изомеризат бензина

Физико - химические характеристики конденсатов определяют их товарные свойства.

Для оценки возможности получения из конденсатов отдельных марок моторных топлив установлена их единая технологическая классификация по отраслевому стандарту ОСТ 51.56-79 . Согласно этой классификации конденсаты анализируются по следующим показателям: давление насыщенных паров, содержание серы, фракционный состав, содержание ароматических углеводородов и парафинов, температура застывания.

По содержанию общей серы конденсаты подразделяют на три класса:

I - бессернистые и малосернистые с массовой долей общей серы не более 0,05 %. Эти конденсаты не нуждаются в очистке от сернистых соединений;

II - сернистые с содержанием общей серы от 0,05 до 0,8 %. Необходимость очистки конденсатов этого класса и его дистиллятных

фракций в каждом конкретном случае решается в зависимости от исходных требований;

III - высокосернистые с содержанием общей серы выше 0,80 %. Включение узла очистки от сернистых соединений в схемы переработки этих конденсатов обязательно.

По массовой доле ароматических углеводородов в газовых конденсатах они разделяются на три типа:  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$ . К типам  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  относятся конденсаты, содержащие более 20, 15—20 и менее 15% ароматических углеводородов, соответственно.

По содержанию алкановых углеводородов нормального ряда во фракции с началом кипения выше 200°C и возможности получения топлива для реактивных двигателей, зимних дизельных видов топлива и жидких парафинов газовые конденсаты разделяются на четыре вида —  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  и  $H_4$ :

$H_1$  - высокопарафинистые, во фракции которых с температурой кипения 200—320 °C содержание комплексобразующих составляет не менее 25% (масс.). Из этих конденсатов можно получить жидкие  $n$  - алканы и реактивное и дизельное топливо с использованием процесса депарафинизации;

$H_2$  - парафинистые, во фракции 200—320 °C содержится 18—25% (масс.) комплексобразующих;

$H_3$  — малопарафинистые, содержание комплексобразующих во фракции 200—320°C — 12—18% (масс.);

$H_4$  — беспарафинистые, содержание в дизельной фракции комплексобразующих — менее 12% (масс.).

По фракционному составу конденсаты подразделены на три группы —  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  и  $\Phi_3$ :

$\Phi_1$  — конденсаты облегченного фракционного состава, содержащие бензиновые фракции не менее 80% (масс.), выкипающие не выше 250 °C;

$\Phi_2$  — конденсаты промежуточного фракционного состава, выкипающие в пределах температур 250—320 °С;

$\Phi_3$  — конденсаты выкипающие выше 320°С.

Таким образом, для газового конденсата устанавливается шифр технологической характеристики, по которому определяется целесообразное направление его переработки. К примеру, конденсат Шатлыкского месторождения обозначается шифром  $IA_3H_1\Phi_3$ . Входящие в него символы расшифровываются следующим образом:

I — класс: содержание общей серы в конденсате составляет не более 0,05% (масс.);  $A_3$  — тип конденсата: содержание ароматических углеводородов менее 15% (масс.);  $H$ , — вид: высокопарафинистый конденсат, во фракции 200—320 °С содержание комплексобразующих выше 25% (масс.);  $\Phi_3$  — температура конца кипения выше 320 °С.

Объектом исследования является газоконденсат (ГК) Шуртанского месторождения — осветлённая смесь природных углеводородов, сопутствующая природному газу (паро-газовый раствор). ГК отличается от нефти по природе, составу и внешнему виду.

Рассмотрим физико-химические свойства Шуртанского газоконденсата (табл. 5.).

Таблица 5.

Физико-химические характеристики Шуртанского газоконденсата

Фракция, К	Выход фр., %	Групповой состав углеводородов, % масс.			Уд. вес г/см <sup>3</sup>	Показатель преломления, $\eta_D^{20}$
		метановые	нафтеновые	ароматические		
338-363	9,3	58,4	21,8	19,8	0,637	1,3615
363	26,8	41,5	32,7	25,8	0,693	1,4312
393-423	33,1	39,0	20,7	40,3	0,732	1,4327
423-448	16,6	62,0	5,5	32,3	0,753	1,4454
448-473	12,8	52,0	20,1	27,4	0,758	1,4622
473-498	8,7	49,5	21,0	28,5	0,774	1,4525

В Республике за 1998-2000 годы добывалось 3,5-4,0 млн. тонн газоконденсата, в последующие годы с увеличением выработки

природного газа ожидается рост добычи. В связи с этим возникает вопрос более рационального с этим эффективного использования его не только как его переработка в моторное топливо, но и как химического углеводородного сырья.

В настоящее время эксплуатируется ряд газоперерабатывающих установок (Мубарекский, Шуртанский, Учкырский, Газлинский, Кокдумалакский и другие). На этих установках выделяют газоконденсат, стабилизируют и направляют для переработки на НПЗ в моторное топливо по нефтеперерабатывающей схеме.

При этом рассмотрим свойства отдельных газоконденсатов, эксплуатируемых месторождений газа (таблица 6).

Таблица 6.

Характеристика газоконденсатов ряда газовых месторождений Узбекистана

№	Месторождение	Объём добычи на 1998 г. тыс.т	Физико-химические свойства		Групповой состав углеводородов		
			$\eta_D^{20}$	г/см <sup>3</sup>	ароматические	нафтен овые	парафи новые
1.	Мубарекское (север)	510	1,4274	0,728	8,8	29,1	62,1
2.	Кокдумалакское	1910	1,4392	0,768	12	15	73
3.	Учкырское	140	1,4486	0,787	24,2	36,7	39,1
4.	Газли	60	1,4460	0,765	32	23	45
5.	Мубарекское (южн)	210	1,4281	0,735	10	32	58
6.	Шуртанское	930	1,4417	0,762	29	22	49
	Итого	3760 т.тн.					

Как видно из таблицы 6, газоконденсаты по физико-химическим свойствам и групповому составу углеводородов, а также по фракциям отличаются как по качеству, так и по выходу.

Наиболее удобным полупродуктом для получения прямогонного бензина является газоконденсат Шуртанского месторождение природного газа.

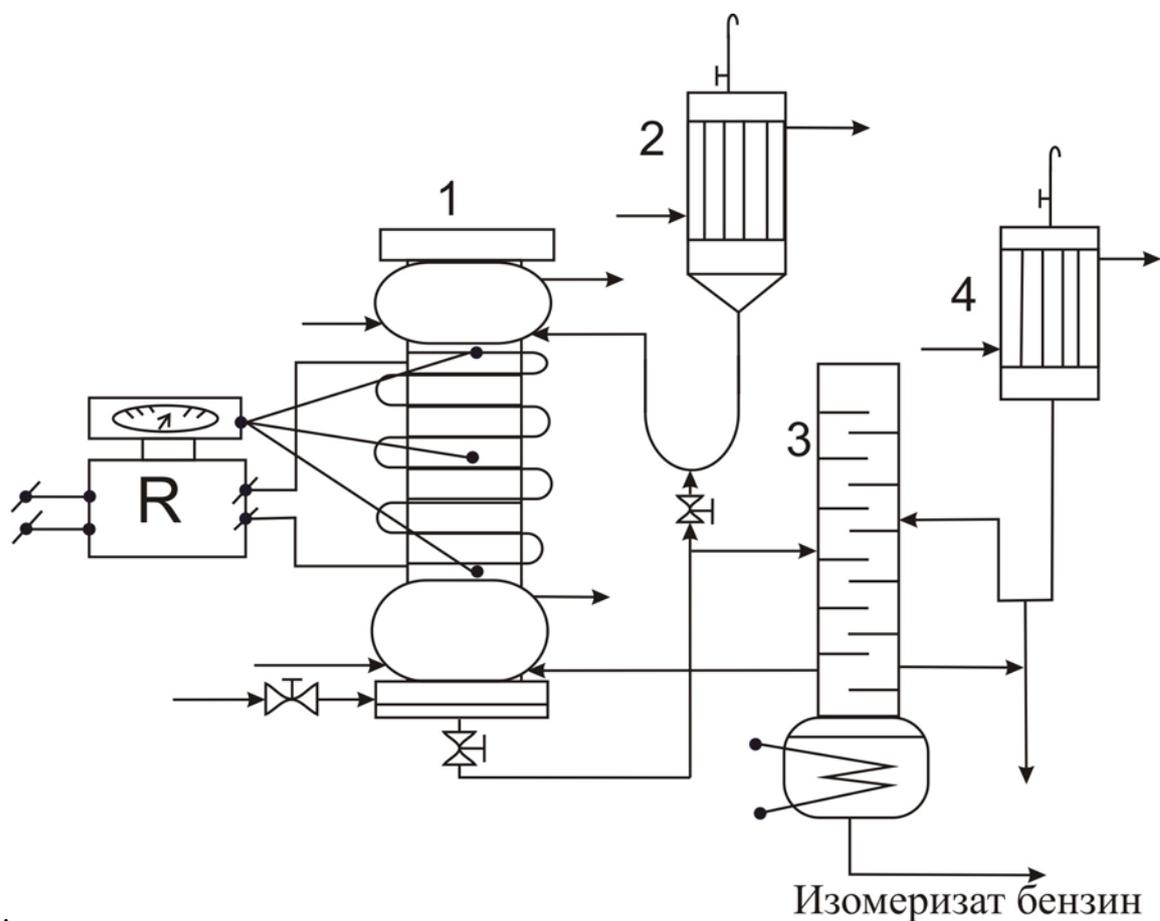
Таблица 7.

Групповой состав углеводородов газоконденсата месторождения  
УДП «Шуртаннефтегаз».

№	Показатель	НК-95°С	95-125°С	125-150°С	150-200°С	НК-200°С
1	Выход на газоконденсат	9,2	11,4	10,1	16,1	46,7
2	Показатель преломления, $n_D^{20}$	1,3970	1,4270	1,4460	1,4412	1,4315
3	Плотность $d_H^{20}$	0,7031	0,7625	0,7876	0,7836	0,7647
4	-ароматические	12,6	27,0	43,7	23,8	26,6
5	-нафтеновые	29,0	31,5	17,3	14,0	20,6
6	-парафиновые	58,4	41,5	39,0	62,2	52,0
Из них:						
7	Нормального строения	22,3	17,1	13,4	25,1	20,1
8	Изомерного строения	36,1	24,4	25,6	37,1	31,8

### 3. Лабораторная установка изомеризации фракции ГК и методики анализа продуктов реакции

Конверсия углеводородов ГК в изомеризат - бензин оценивается по содержанию изоуглеводородов в продуктах реакции. Реакцию проводили в лабораторной установке (рис. 4.).



**Рисунок 4. Лабораторная установка изомеризации Углеводородов газоконденсата.**

В реактор-изомеризации (1) поступает прямогонный бензин ГК для контакта с подогретым стационарным слоем катализатора (объёмом 1 л.). При температуре 320-500<sup>0</sup>С подогретые пары углеводородов направляются на изомеризацию, которая протекает на катализаторе по радикально-цепному механизму. На верхней плавающей головке реактора (1) пары реакционной смеси охлаждаются и переходят в конденсатор (2) с тем, чтобы происходил отбор изомеризат бензина для отгонки непрореагировавших углеводородов, который непрерывно подавался в реактор (1) вместе со свежими фракциями углеводородов ГК. Из ректификационной колонны происходит отбор  $\frac{2}{3}$  объема фракций изомеризатбензина,  $\frac{1}{3}$  объема фракции углеводородов ГК возвращаются в рецикле для реакции изомеризации.

Получение высококачественного моторного топлива считается современной проблемой. Из этого следует, что решение проблемы качественного и экологически чистых бензинов, дизельного топлива и т.д. является важнейшей работой в этой области. С целью изучения состава, свойств и получения различных растворителей из

ценного природного продукта-газоконденсата, были разработаны много способов очистки последнего от нежелательных примесей, находящихся в их составе.

В данное время часто применяется метод каталитического крекинга. При первичной переработки нефти выделяется бензол, толуол и ксилол (БТК), другие изо-алкил ароматические углеводороды (50-60 %) и нормальные углеводороды (9-10 %) также выделяется в других фракциях.

Гидроизомеризацией или методами изополимеризация получается бензин с октановым числом 100 и выше, это экологический чистый бензин, но он дорого стоит.

Оксигенаты являются присадками к бензинам, они считаются высоко-октановыми топливами, но эти технологии ещё не доработаны. Поэтому самый легкий способ, это получение компаунд бензина (прямогонный+риформинг+изомер бензин и изо-эфиры). Полученные бензины Бухарского НПЗ по показателям соответствуют первичным техническим условиям, но они имеют недостатки.

В настоящее время главная проблема перед исследователями, это повысить октановое число топлива и получить качественный бензин.

Прямогонный бензин, полученный из нефти, имеет октановое число 45-55. Для поднятия октанового числа самый хороший метод, это каталитический риформинг или изомеризация углеводородов. По этому методу из углеводородного состава и выше C<sub>5</sub>-изомерзуются и можно получить бензин с октановым числом 80-100. Полученный бензин с Шуртанского газоконденсата имеет следующий состав (таблица 8).

Таблица 8.

Фракционный состав прямогонного бензина из газоконденсата		
Фракция	Температура, °С	углеводород состав
10 %	45-70	C <sub>5</sub> – C <sub>6</sub>
50 %	120	C <sub>6</sub> – C <sub>8</sub>
90 %	180	C <sub>8</sub> – C <sub>14</sub>
К.К.	185	C <sub>14</sub> – C <sub>20</sub>
Остаток %	2,5	-
Потери %	3,5	-

Физико-химические показатели: удельный вес  $d_4^{20} = 676 \text{ кг/м}^3$ , показатель преломления  $n_D^{20} = 1,3914$ . Углеводородный состав: 29 %, ароматические-алкил ароматы: 22 % нафтен-изонафтены: 49 % парафин-изопарафины. Октановое число этого бензина 55-62.

#### 4. Катализаторы изомеризации углеводородов и выбор его состава для случая реакции с фракцией ГК

Для проведения процесса изомеризации бензиновой фракции ГК использовали кобальтсодержащие алюмоникельмолибденовые катализаторы. Отдельные разновидности катализаторов термических гидроизомеризационных процессов приведены в таблице 9.

Таблица 9.

Каталитическая реакции изомеризации и их катализаторы

Схема реакции	Целевой продукт, процесс	Важнейшие твердые катализаторы
Крекинг углеводородов Углеводороды $C_{12}-C_{16} \rightarrow$ $\rightarrow$ углеводороды $C_6-C_{12}$	Моторные топлива	Аморфные и кристаллические (цеолиты) алюмосиликаты
Изомеризация углеводородов $C_6-C_{12}$	Изобутан	Алюмосиликаты: $Al_2Cl_3$ ; фосфаты
Алкилирование углеводородов $C_6H_6-C_2=CH-CH_3 \rightarrow CH_3-CH-CH_3$	Кумол для производства фенола	$H_3PO_4$ на носителе
Продолжение таблица 9		
$C_6H_5$ $C_6H_6 + CH_2=CH_2 \rightarrow C_6H_5-CH_2-CH_3$	Этилбензол для производства стирола	$AlCl_3$
Диспропорционирование $C_6H_5-CH_3 \rightarrow C_6H_6 + C_6H_4(CH_3)_2$	Бензол и ксилол	Цеолиты в H-форме
Дегидрирование нафтен, изомеризация, дегидрициклизация парафиновых и других углеводородов	Высокооктановый бензин, ароматические углеводороды	Pt на фторированном $Al_2O_3$ ; оксид молибдена на $Al_2O_3$ ; $Cr_2O_3$ на $Al_2O_3$
Гидрокрекинг (гидрогенолиз) Пример: $CH_3(CH_2)_7 + CH_3 + H_2 \rightarrow$ $CH_3(CH_2)_2-CH_3 + CH_3(CH_2)_3-CH_3$	Дизельное топливо и бензин	Pt на $Al_2O_3$ ; Pd на цеолите или на $Al_2O_3$ ; Ni на цеолите

В определенную зону (85 % объёма) реактора загружалась свежая порция катализатора в виде таблеток размером 4x5 в количестве 300 мм насыпного объёма. Для равномерной подачи сырья по поверхности катализатора свободная верхняя и нижняя часть реактора заполнялась фарфоровыми шариками. После загрузки

катализатора установка заполняется азотом для проверки герметичности, а затем азот вытесняется водородом. После установления герметичности реактор разогревается со скоростью 20-30°C в час до температуры 450°C. Активизацию катализатора проводили при температуре 400-450°C, давлении 4,0 МПа водорода в течение 6 часов. После активации катализатора температуру в реакторе прокаливали до 380°C и проводили осернение катализатора бензин-голошевой фракцией в течение 24 часов при условиях: давление 4,0 МПа и объемная скорость 1 час. Затем испытания катализаторов проводили при температуре 325-400°C с интервалом 25°, давлении 4,0 МПа и объемной скорости 1 час<sup>-1</sup> без циркуляции водородсодержащего газа. Расход сырья измеряется мерником, установленным перед насосом. Температура измерялась хромоалюминиевой термопарой, вставленной в специальный карман в реакторе, и регистрировалась потенциометром типа ГО-108. Давление в реакторе определялось по показаниям манометров марки ТМ-160x250, установленных до и после реактора.

Для приготовления катализатора изомеризации (в количестве 100 г) берут азотнокислый никель (39,54 г), растворенный в 25 мл дистиллированной воды, окислы никеля (0,1 г) и рения в 5 мл концентрированной азотной кислоты и молибденовокислый (13,27 г) соли, растворенной в 55 мл дистиллированной воды. Растворы этих компонентов вносят при перемешивании на 122,3 г гидрата окиси алюминия. Катализаторную массу тщательно перемешивают и предварительно сушат при комнатной температуре, далее сушку продолжают в муфельной печи при 120-200°C в течение 6 час. Охлажденную массу измельчают и добавляют 3,0-4,0 % мас. графита и таблетируются. Таблетки прокаливают при 220-240°C в течение 3-4 часов, затем при 580-600°C в течение 4-6 часов.

Полученный катализатор имеет следующий состав (% масс.): окись алюминия-80,0; окись никеля - 10,15; окись молибдена - 9,75; окись кобальта - 0,1.

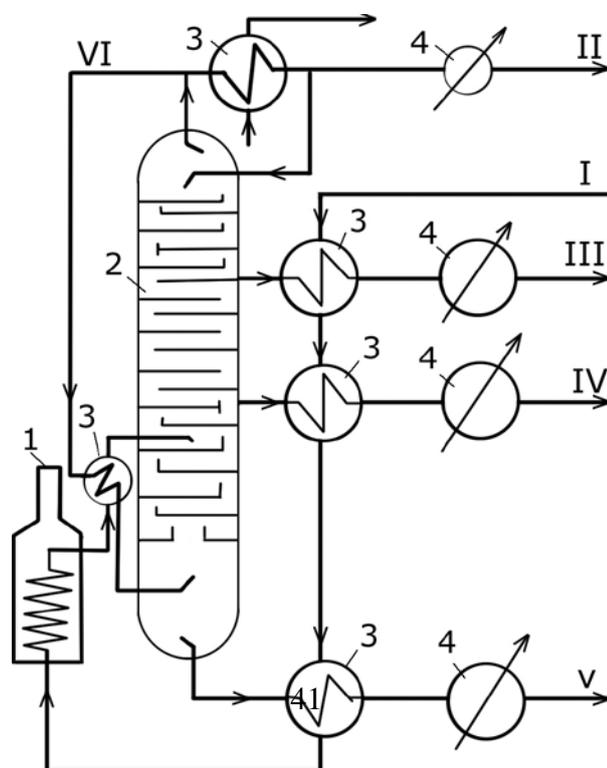
Остальные модифицированные образцы катализатора, содержащие 0,5 ; 1,0 ; 2,0 и 3,0 % масс. тяжелых металлов,готавливаются вышеуказанным методом, изменяется лишь соответственно содержание окислов никеля, молибдена и указанных металлов.

На действующих нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) производство различных марок бензинов основано на процессах прямой, вакуумной перегонки и каталитического реформинга их фракций, а также гидроочистки этих же фракций и т.д. Маркировка топлив соответственно АИ-80, АИ-91, АИ-95 и др. осуществляются компаундированием их из продуктов, полученных по вышесказанным процессам в соответствии с требованиями показателей Евростандартов (Евро-3и-4) для удовлетворительной эксплуатации современных отечественных и импортных двигателей (в частности выпускаемых двигателей Ташкентского завода «General Motors»).

Такая технологическая структура производства компонентов моторных топлив, действующая на НПЗ, на наш взгляд, является недостаточной.

Для более эффективной переработки газоконденсатного сырья и рационального использования его топливных продуктов необходимо воплотить (привить узлы) технологии моторных топлив (бензин, авиакеросин и газойль) непосредственно в технологическую линию газоперерабатывающих заводов (ГПЗ) страны (УДП «Мубарекский ГПЗ», «Шуртаннефтегаз», «ШГХК» и др.).

На рисунке 5 приведена принципиальная схема получения моторных топлив из газоконденсата.



## VII

### **Рис. 5 Принципиальная схема технологии получения моторных топлив из газоконденсата на базе газоперерабатывающих заводов.**

Спецификация: 1-трубчатая печь; 2- ректификационная колонна; 3- теплообменники; 4-холодильники-конденсаторы

Материальные потоки:

I –газоконденсат из НТС и УППГ; II- пропан-бутан и легкие углеводороды газоконденсата (петролейный эфир) в качестве теплоносителя; III-газовый бензин; IV- авиакеросин (наиболее чистый реактивное топливо); V-дизельное топливо; VI- легкие фракции углеводородов в качестве теплоносителя для интенсификации процесса разделения ГК на составляющие; VII- нагретый ГК на догревании

На рисунке показаны возможности такой технологии для случая наращивания выше сказанных процессов на эксплуатируемой установке стабилизации газоконденсата (ГК), что с успехом могут быть освоены на УДП «Шуртаннефтегаз», при небольших для них затратах. Работа такой схемы УСК позволяет непосредственно из ГК получать все разновидности прямогонных топлив со следующими показателями свойств (Таблица 10).

Таблица 10.  
Качественные показатели полученных бензинов из газоконденсата

Показатели	Прямогонный бензин из ГК	Газоконденсатные разновидности бензинов		
		72	93	95
Октановое число	64	72	93	95
Фракционный состав, % масс при °С				
Начало кипения, не ниже	35	40	40	45
10	76	76	70	-
50	135	130	135	130
90	185	185	185	15
Конец кипения, не выше	193	190	195	190
Давление насыщенных паров, мм.рт.ст., не выше	560	600	650	600
Содержание серы % масс, не более	0,015	0,015	0,010	0,010

Улучшение качества и эксплуатационных свойств этих прямогонных топливных фракций ГК требуют дополнительных добавок и дальнейшего усовершенствования этой технологической линии для решения региональных проблем месторождений газодобычи.

Освоение прямогонных топливных фракций ГК открывают прямые возможности для получения высокооктановалкилат- и оксигенат изомеризатбензинов.

В связи с этим был разработан процесс изомеризации прямогонного бензина на усовершенствованном катализаторе с установлением оптимальных условий. Изучены состав и свойства полученного изомеризат бензина. Здесь образуются смеси изомерны соединений гомологического ряда  $C_6-C_{12}$  (изо-углеводородов), более чем 50 наименований (Таб.11).

Таблица 11.

Сравнительная характеристика состава изомеризат бензина

Углеводороды	Содержание, % масс		
	реформат бензин	прямогонный бензин	изомеризат бензин
Н-парафиновые	7,6	34,5	21,0
Изо-парафиновые	10,7	16,5	30,0
Нафтеновые	8,2	19,2	12,0
Алкил нафтеновые	7,1	14,8	22,0
Алкилароматические	46,9	15,0	14,2
Содержание бензола	11,5	8,6	4,2
Соотношение изо/-п углеводородов	32,7/67,3	47,7/52,3	62/38

Индивидуальная тримеризация и тетрамеризация моноолефинов в гомологическом ряду до  $C_5-C_{12}$  (этилен, пропилен, бутилены и амилены) протекают на катализаторе  $BF_3$  с их конверсией до 70 % в сравнительно мягких условиях ( $T=160-220^\circ C$  и  $p=8-10$  атм.) и образуется изомеризат в бензин с молекулярной массой изоуглеводородов 150-160 г.моль.

Таким образом, при внедрении такого рода более прогрессивных технологических решений на ГПЗ открываются широкие возможности получения дешевых и качественных разновидностей моторных топлив при сближении установок и технологии переработки к сырьевым объектам (на месторождения нефти и газа) и

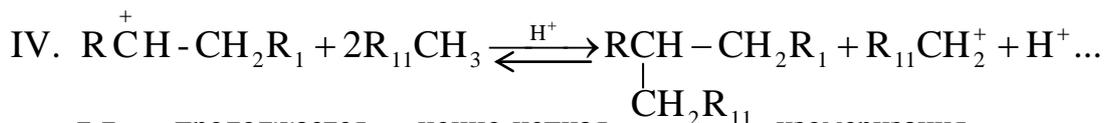
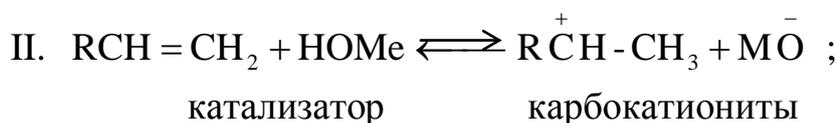
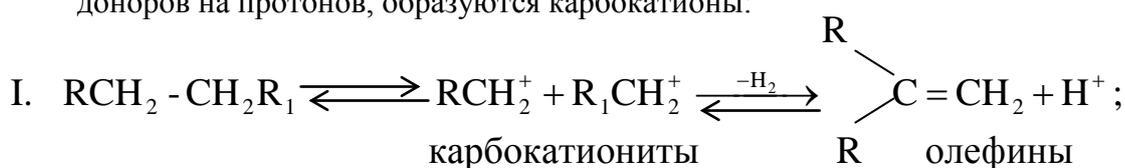
потребителям их продукции, что позволяет достичь огромных социальных экономической и экологической эффективности.

### 5. Нарботка оптимальных условий получения изомеризат бензина

Изомеризат бензин - высокооктановый компонент его компаунда образуется в процессе каталитического реформинга фракции нефти или газоконденсата ГК . При каталитическом реформинге пол-ученный бензин содержит не более 15 % изомеризатбензина, что не является достаточным для обеспечения высоких эксплуатационных характеристик топлива. Для достижения умеренных рабочих параметров двигателей (отсутствие детонации, достаточная тепловая нагрузка, низкое нагарообразование, минимальные агрессивные выбросы в атмосферу и т.д.) необходимо разработать их более мягкие, экологически чистые и высокооктановые компоненты, такие как изомеризатбензина (60-65 % изо углеводороды), алкилат бензина (40-45 % низкомолекулярных непредельных изо углеводородов), антидетонаторов-присадок топлив (изо эфиры) и т.д.

В связи с вышеизложенными в данной работе рассматриваются результаты изомеризации бензиновой фракции ГК.

Реакция изомеризации протекает по ионному механизму в присутствии бифункциональных катализаторов, таковыми являются металлооксиды на носителе кислотного типа через промежуточные образования карбокатионов. Сначала вследствие крекинга парафинов или в результате их дегидрирования получают олефины. Из них гетероконтактом с активными центрами катализатора, играющих роль доноров на протонов, образуются карбокатионы:



т.д. продолжается ионно-цепная изомеризация нормальных углеводородов.

Как видно из представленных данных, карбокатионы способны оторвать атомы водорода (в виде гидрид ионов) от молекул углеводородов. В таких условиях

сопровождается реакция расщепления, ди- три- и тетрамеризация, а также алкилирования, из-за чего в продуктах изомеризации присутствуют различные углеводороды изостроения. Использованный избыточный объем водорода в реакции изомеризации предотвращает глубокое развитие сказанных реакций, в результате чего не наблюдается смолообразование, больше идет процесс превращения парафинов в изоуглеводороды.

Используя бензиновые фракции, которые составляют около 50-60 %, на ГК , можно получить качественное моторное топливо путем процесса их каталитической изомеризации. Для этого были усовершенствованы известные цеолитные катализаторы процесса изомеризации бензиновых фракций. При этом использовали молекулярно-ситовые свойства кристаллических алюмосиликатов. Для разработки новых их модификации применяли глины (в качестве связующего) местных месторождений. Способ приготовления металлсодержащего цеолитового катализатора процесса изомеризации основан на нанесении каталитического агента в готовые кристаллы цеолита. Для этого цеолиты типа X и A (NaX и CaA) пропитывали раствором карбоната никеля (от 3-25 % масс. в пересчете на оксид никеля) и термообработали при 300 и 500<sup>0</sup> С. Изомеризацию бензина, полученного из ГК проводили при температуре 320-500<sup>0</sup>С, давлении 4-6 МПа, объемной скорости подачи сырья 1,5-2,5 л/ч<sup>-1</sup>, при мольном соотношении водород: сырье=4:1. Полученный при вышеуказанных условиях изомеризат бензин имеет следующие показатели (таблица 12).

Таблица 12.

Условия изомеризации прямогонных бензинов и их показатели.

Разновидности прямогонного бензина из газоконденсата	Выход на ГК, %	Условия изомеризации			Хар. изомеризат бензина		
		Т, °С	Р, атм	τ, сек время	Состав изо/Σ угл., %	Октанов. число по Иссл. М.	Средн. молек. Масса
Газовый	36	320-380	2,5	1-1,5	62/38	78	98
Легкий	22	380-420	2,0	1,5-2,0	66/34	84	142
Тяжелый	24	420-	1,5	2,0-2,5	70/30	80	216

		500					
--	--	-----	--	--	--	--	--

Из таблицы 12 видно, что физико-химические свойства прямогонного и изомеризат бензинов отличаются; растёт содержание изо-углеводородов, что повлияло на рост октанового числа топлива на 20-25 индексов.

Полученный изомеризат бензин при вышеуказанных условиях изомеризации газового бензина имеет следующие показатели:

- цвет изомеризат бензина светлый; - удельный вес  $d_4^{20}=692\text{кг/м}^3$ ; показатель преломления,  $n_d^{20}$ -1,4415 при 20 °С.

Температура кипения: °С		соотношение	О.Ч.
		изо/Σ С <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	по ИМ
н.к.,	45	–	62
25 %	62	60/40	78
50 %	87	72/38	89
к.к. 98 %	117	70/30	91

Проблема улучшения эксплуатационных показателей (увеличение октанового числа с регулированием детонируемости) моторных топлив является всегда актуальным и имеет большое социально-экономическое значение. При этом необходимо отработать ряд вопросов по получению риформат-, изомеризат- и алкилатбензинов, более качественных составляющих экологически чистых бензинов, которые к настоящему времени на наших отечественных НПЗ отсутствуют.

Поэтому был разработан процесс изомеризации прямогонного бензина на усовершенствованном катализаторе при установлении оптимальных условий. Изучены состав и свойства полученного изомеризат-бензина. Бензиновая фракция газоконденсата, содержащая углеводороды С<sub>4</sub>-С<sub>12</sub> или промежуточные фракции линейных парафинов и нафтенов, ароматические углеводороды и олефины, пропускают через двухступенчатую лабораторную установку изомеризации. На 1-й ступени изомеризации идет контакт с кислотным катализатором в твердой форме, содержащей благородный металл, где протекает эффективная конверсия линейных парафинов в моноразветвлённые изомеры и ароматических углеводороды. На 2-й ступени изомеризации повышается концентрация моноразветвленных изомеров в токе водорода. Сравнительная характеристика состава изомеризат бензина показана в таблице 13:

Таблица 13.

Углеводороды	Содержание, % масс
--------------	--------------------

	реформат бензин	прямогонный бензин	изомеризат бензин
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	1,7-1,9	-	0,80
Н-парафины	7,6	34,5	21,0
Изо-парафины	10,7	16,5	30,0
Нафтеновые	8,2	19,2	12,0
Алкил нафтены	7,1	14,8	22,0
Ароматические	28,5	8,6	4,2
Алкилароматические	18,4	6,4	10,0
Содержание бензола	11,5	8,6	4,2
Соотношение углеводородов	изо/-п 32,7/67,3	47,7/52,3	62/38

Из сравнительной характеристики видно, что в изомеризат-бензине содержание изо углеводородов выше, чем в прямогонном бензине.

Доказано, что протекание реакции изомеризации алканов (гексана, гептана и октана) при механическом воздействии на их смеси с катализаторами- цеолитами типа ZSM-5. Установлено, что выход продуктов зависит от природы исходного алкана и катализатора.

Характеристика катализатора превращения алифатических углеводородов C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> в высокооктановый компонент бензина или концентрат ароматических углеводородов, содержащий цеолит, связующий компонент и два оксида редкоземельных элементов из группы оксид церия, оксид лантана, оксид неодима оксид празеодима, отличающиеся тем, что включает носитель с силикатным модулем SiO<sub>2</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=20-150 моль) и с остаточным содержанием оксида натрия не более 0,4%, оксид цинка или оксид галлия, а также в любом соотношении два или три оксида из группы оксид железа (III), оксид магния, оксид кальция при их общем содержании не более 4%. Следовательно, катализатор имеет следующий состав (%): цеолит 20,00-90,00; оксид цинка 0,10-6,00; или оксид галлия 0,10-3,00; оксиды редкоземельных элементов 0,10-5,00; оксид железа (III) 0,01-2,00; оксид магния 0,01-2,00; оксид кальция 0,01-2,00; связующий компонент-остальное. Характеристика полученного бензина приведена ниже.

Изомеризат бензин из бензиновой фракции газоконденсата

1. Детонационная стойкость	
- О.Ч. по исследовательскому методу	105
2. Фракционный состав:	
- температура начала перегонки, °С	55
- 10 % при температуре, °С	85
- 50 % при температуре, °С	140

- 90 % при температуре, °С	178
- конец кипения, °С	195
3. Давление насыщенных паров, к Па	68,5
4. Плотность, кг/м <sup>3</sup>	700
5. Показатель преломления, n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,4160

Таким образом, отработан качественный и количественный состав алюмо-никель молибденового катализатора.

## **ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ II**

Из анализа результатов приведенных в второй главе можно сделать следующие выводы: изучено изомеризации фракции газоконденсата и методики анализа на лабораторной установке. Выбран условия получения из фракция газоконденсата изомеризат- бензина. Для этого отработан качественный и количественный состав алюмо-никель молибденового катализатора

## **ГЛАВА III. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗОМЕРИЗАТ-БЕНЗИНА**

### **1. Эксплуатационные характеристики изомеризат-бензина.**

С увеличением выпуска автомобилей с новыми двигателями растет потребность увеличения объема и улучшения качества моторного топлива. Для надежной работы двигателей внутреннего сгорания современный автобензин, полученный из нефти, должен отвечать следующим требованиям:

- минимальное содержание серы и бензола (усиливающие нагарообразование в двигателе и содержание вредных веществ в продуктах горения);

- не должен содержать тетраэтилсвинец (присадка для бензинов), который загрязняет окружающую среду.

Для обеспечения выпуска экологически чистого моторного топлива из нефти необходимо использовать сложные технологические комплексы для первичной и вторичной переработки нефти, чтобы полученные бензины отвечали всем требованиям Мировых стандартов.

Учитывая вышеизложенное, в данной работе рассматриваются пути получения и улучшения качества бензинов из газоконденсатов (ГК) месторождения природных газов Узбекистана.

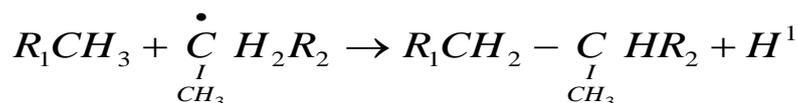
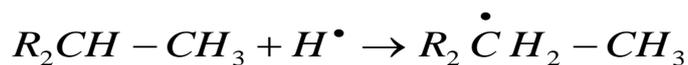
Ранее использовали бензиновые фракции ГК в качестве неэтилированного бензина марки А-76 по ГОСТ (2084-77). Были исследованы возможности повышения детонационной стойкости ГК бензинов за счет адсорбционного удаления в жидкой фазе n-парафиновых углеводородов с применением синтетического цеолита СаА. Для получения автобензинов с более высоким октановым числом О.Ч. (АИ-91, АИ-93) предлагается проводить облагораживание фракции ГК различными каталитическими процессами (риформингом или гидроизомеризацией).

Получены и изучены прямогонные фракции бензинов из ГК: газовый бензин (45°С-120°С); легкий бензин (115°С-145°С); тяжёлый бензин (140°С-200°С). Показано, что низкотемпературные фракции имеют высокое О.Ч. по сравнению с высокотемпературными. Последние могут быть полупродуктами для получения изомеризат бензина.

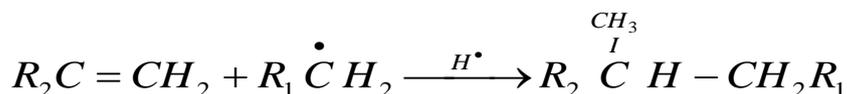
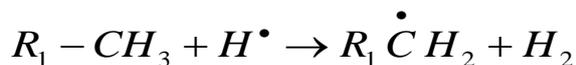
Из сказанного следует, что используя высокотемпературные бензиновые фракции ГК, которые составляют около 50-60 % от общего объема (целевая фракция), путем процесса их каталитической изомеризации можно получить качественное моторное топливо. Для этого усовершенствовали известные цеолитовые катализаторы процесса изомеризации бензиновых фракций путем использования молекулярно-ситовых свойств кристаллических алюмосиликатов. Для разработки новых катализаторов использовали местное сырье (глина в качестве связующего).

Успех применения цеолитов, связующих глины в цеолитсодержащих катализаторах во многом зависит от химической природы и их поверхности в процессе проведения изомеризации. Определением сведений о природе и концентрации на поверхности твердого тела функциональных групп, активных центров, ионов или молекул поверхностного слоя, их состоянии и взаимодействия получается представление о кинетике и механизме катализа, а также разработки способов регулирования этих процессов. Чтобы увеличить количество активных центров на поверхности катализатора, проводили активацию путем обработки растворами минеральных кислот. Для этого были использованы цеолиты типа А и X (CaA и NaX), которые пропитывали раствором карбоната никеля (от 3-25 % масс. в пересчете на оксид никеля) и термообрабатывали при 300, 500 и 700°C в течение 5 часов. В качестве связующего использовали бентонитовую глину Келесского месторождения (15 % от общей массы). Промежутки между кристаллами, а также поры связующих в цеолитах образуют их вторичную пористую структуру. Объем вторичных пор определяет кажущийся и гравиметрический удельный вес цеолитов.

Размеры вторичных пор имеют немаловажное значение для кинетики катализа. Цеолит типа CaA адсорбирует молекулы с размерами меньше 5 Å и не адсорбирует изо парафиновые углеводороды и спирты изостроения. Цеолит типа CaX адсорбирует молекулы с размерами меньше 9 Å, а NaX-13 Å, т.е. все вещества, адсорбируемые Ca и кроме того, более сложные высокомолекулярные нафтеновые и ароматические углеводороды и их производные. Учитывая вышеизложенное, изомеризацию бензина полученного из ГК проводили при температуре 260-420°C, давлении 4-6 МПа, объемной скорости подачи сырья 1,5-2,5 л/ч<sup>-1</sup> и мольном соотношении водород: сырье=4:1. Процесс изомеризации проходил по следующей схеме:



изо-углеводород



изо-углеводороды

Указанные стадии радикально-цепной реакции изомеризации углеводородов являются отдельными фрагментами процесса образования изоуглеводородов. На самом деле процесс протекает в объёмно-трёхмерной системе повсеместно в зависимости от активности катализатора и создаваемыми условиями.

Полученный при вышеуказанных условиях изомеризации бензин имеет следующие показатели:

Цвет - светлый; удельный вес,  $d_4^{20} = 692 \text{ кг/м}^3$ ; показатель преломления,  $n^{20} = 1,4415$  при  $20^\circ \text{C}$ .

Температура кипения, начало кипения: $^\circ \text{C}$	45	0
	62	25 %
	87	50 %
конец кипения.	117	98 %

Давление насыщенных паров  $88500 \text{ Па}$  испытание на медной пластнике-выдерживает.

Изомеризат бензин изучался газожидкостной хроматографией. Для сравнительного определения изменения качественного и количественного состава продуктов изомеризации бензина по отношению газового бензина в таблице 1 показано их значение дробью. Потому как обе взятые субстанции топлив являются смесями сложного состава по групповому и качественному составу, нам пришлось суммировать их в отдельные

группы, ибо последние встречаются в этих смесях более чем 150 наименований разновидностях углеводородов (таблица 14).

Таблица 14.

Характеристика состава изомеризат бензина

Углеводороды	Содержание, % масс	
	Прямогонный бензин	Изомеризат
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	-	0,80
Н-парафины	34,5	21,0
Изо-парафины	16,5	30,0
Нафтеновые	19,2	12,0
Алкил нафтены	14,8	22,0
Ароматические	8,6	4,2
Алкилароматические	6,4	10,0
Содержание бензола	-8,6	-4,2
ИТОГО	100	100
Соотношение изо-п углеводородов	47,7/52,3	62/38

Как видно из таблицы 14 изомеризат-бензина получен из прямогонного газового бензина и по указанным характеристикам очень близок, но его технологии получения разные. В отличие от известных способов получения изомеризат бензина в зарубежной промышленной практике и предлагаемой нами технологии использовали местное природное сырье газоконденсат. Полученные результаты являются характерными для большинства светлых ГК эксплуатируемых месторождений газа Республики.

Поэтому для улучшения качества бензина необходимо их нефтехимическое превращение в изомеризат-бензин, ибо не представляется возможным получить экологически чистый и качественный бензин с высоким октановым числом.

Для сравнительного объяснения эксплуатационных свойств полученных компонентов моторных топлив покажем основные показатели изомеризат и алкилат бензинов, которые были определены известными методами ГОСТов.

Таблица 15.

Физико-химические характеристики субстанции моторного топлива

Показатели субстанций моторных топлив	Изомеризат бензин из газоконденсата	Алкилат бензин из крекинг газов НПЗ
Цвет	Светлый	Светлый
Удельный вес, $d_4^{20}$ ; кг/м <sup>3</sup>	692	685
Показатель преломления, $n_D^{20}$ ; при 20 <sup>0</sup> С	1,3495	1,3465
Температура н.к., <sup>0</sup> С	45	40

25 %	62	55
50 %	87	80
98 %	117	105
Давления насыщенных паров, Па	88500	90600
Испытание на медной пластинке	выдерживает	Выдерживает

Как видно из таблицы 15. изомеризат бензин, полученный из прямогонного газового бензина, газоконденсат и алкилат, полученный из бутан-бутиленовой фракции по указанным характеристикам очень близкие, но их технология получения разные из различных углеводородов. В отличие от известных способов получения изомеризат и алкилат бензинов в зарубежной промышленной практике в предлагаемой нами технологии использовался местный природный источник углеводородного сырья газоконденсат и крекинг газы местных нефтепродуктов.

Изомеризат и алкилат бензины как эффективные компоненты моторных топлив получены из прямогонных бензинов газоконденсатов и крекинг газов НПЗ республики каталитической изомеризацией и алкилированием.

Из выше полученных прямогонного и изомеризат бензина, а также реформинг бензина Бухарского НПЗ с добавкой метил-третбутилового эфира компаундировали различные марки бензинов. Ниже приводятся состав и свойства компонентов компаунд бензина:

Характеристики прямогонного бензина полученного из ГК:

Октановое число	64
Фракционный состав, % масс, при °С:	
начало кипения, °С	36
10	76
50	135
90	185
конец кипения °С, не выше,	195
Давление насыщенных паров, мм. рт.ст.,	560
Содержание серы, % масс	0,015

Как видно из характеристических данных прямогонного бензина из ГК при сравнительно низких тепловых нагрузках на колонну с 68 % выходом извлекается топливо с соответствующими показателями на технические условия (ТУ). Для утяжеления прямогонного бензина и увеличения октанового числа (О.Ч) мазут или вакуум – газойль

оставшихся после ректификации на АВТ их реформируют на металлическом катализаторе (0,6 % Pt на активном оксиде алюминия) при 420 - 520°C. Продукты реформирования сказанных углеводородов реформированный бензин имеет следующие характеристики:

выход стабильного катализата, % (реформинг-бензина)	- 88
водород содержащего газа, %	- 6,4
групповой состав, %	
ароматические углеводороды	- 66
нафтены	- 2,5
парафины	- 30,0
непредельные углеводороды	- 1,5
октановое число (ИМ)	- 96

Приведенные показатели получены в сравнительно мягких условиях реформинга при реформировании фракций углеводородов ГК. Как видно, показатели реформата удовлетворяют получение высокооктанового бензина.

Ранее использовали антидетонационные присадки (металлоорганические сложные эфиры) типа тетраэтилсвинца. За последние годы практикуется применение в бензинах в качестве присадки метилтретбутилового эфира (МТБЭ), который получают на кислотных катионитах контактом метилового спирта с изобутеном. Процесс этерификации протекает сравнительно в мягких условиях (при 90-100°C) в избытке изобутена. Для сравнения был проведен модельный эксперимент по получению МТБЭ из метилового и третбутилового спирта с катализатором окиси алюминия. Физико-химические свойства МТБЭ, полученного из метанола, изобутена и третбутилового спирта с небольшим отклонением совпадает, о.ч. их по И.М.= 132, по М.М.= 117.

Для увеличения о.ч. моторного топлива наиболее эффективными и безвредными добавками являются изомеризат и алкилат парафины с изоолефинами. В этих случаях имеется дело с разветвленными углеводородами, например, изо-гептаном, изо-октаном и т.д.

Для этих углеводородов характерно высокое о.ч. = 90 - 100, не превышающие пределы детонации обычных бензинов о.ч. = 93.

ГК с менее выраженными концентрациями связанной серы (ниже 0,1%) являются наиболее близкими показателями, совпадающими с низкосортным бензином (о.ч. = 66).

Учитывая такую совместимость показателей, осуществляли выбор состава высокосортных бензинов. За основу показателя качества моторного топлива приняли в основном их физико-химические свойства, совместимые с их эксплуатационными свойствами.

Сырьем для получения топлива высокого качества использовали малосернистый ГК Шуртанского месторождения республики Узбекистан, характеризующийся следующими показателями (табл. 16)

Таблица 16.

#### Состав и свойства Шуртанского ГК

Фракция, К	Выход фр., %	Групповой состав углеводородов, % масс.			Уд. вес г/см <sup>3</sup>	Показатель преломлен я, $n_D^{20}$
		метановые	нафтеновые	ароматические		
338-363	9,3	58,4	21,8	19,8	0,637	1,3615
363	26,8	41,5	32,7	25,8	0,693	1,4312
393-423	33,1	39,0	20,7	40,3	0,732	1,4327
423-448	16,6	62,0	5,5	32,3	0,753	1,4454
448-473	12,8	52,0	20,1	27,4	0,758	1,4622
473-498	8,7	49,5	21,0	28,5	0,774	1,4525

Как видно из таблицы 16. Шуртанский ГК является наиболее приемлемым сырьём для получения прямогонного бензина, компаундов и составляющих (ароматических углеводородов). На лабораторной установке, пользуясь параметрами ректификации ГК Бухарского НПЗ был получен прямогонный бензин и на его базе с соответствующим компаундированием авиабензин Б-70 и автобензин А-76 со следующими характеристиками (табл.17.)

Таблица 17.

## Характеристики газоконденсатных бензинов

Показатели	Бензин из ГК	Авиабензин Б-80	Автобензин А-91
Бензин о.ч., не более	60	70	76
Температура начала перегонки °С, не ниже	56	40	-
10 % перегоняется при t°С, не выше	82	88	79
50%	111	105	145
90%	153	145	195
97,5 %	190	180	205
Остаток и потери в %, не более	2,5	2,5	4,5
Остаток %, не более	1,0	1,5	1,5
Конец кипения, °С	190	180	205
Кислотность мг/КОН на 100 мл бензина, не более	0,056	1,0	3,0
Фактические смолы в 100 мл бензина мг, не более	-	2,0	10
Сера %, не более	0,0063	0,05	0,15
Индукционный период в мин., не более	Больше 360	-	240

В качестве добавки к прямогонному бензину использовали реформат бензин (содержание ароматических углеводородов до 65%), заимствованный из установки реформинга Кокдумалакского ГК на Бухарском НПЗ.

Показатели авиа- и авто-бензинов при наполнении 10 и 15 % масс изомеризатом, о.ч. указанных бензинов соответственно увеличились до требований стандартов.

Композиции вышесказанных бензинов из прямогонного бензина и реформата легли за основу получения более сложных составных бензинов - компаундов, для получения эффективных сортов с высокими качественными и эксплуатационными свойствами.

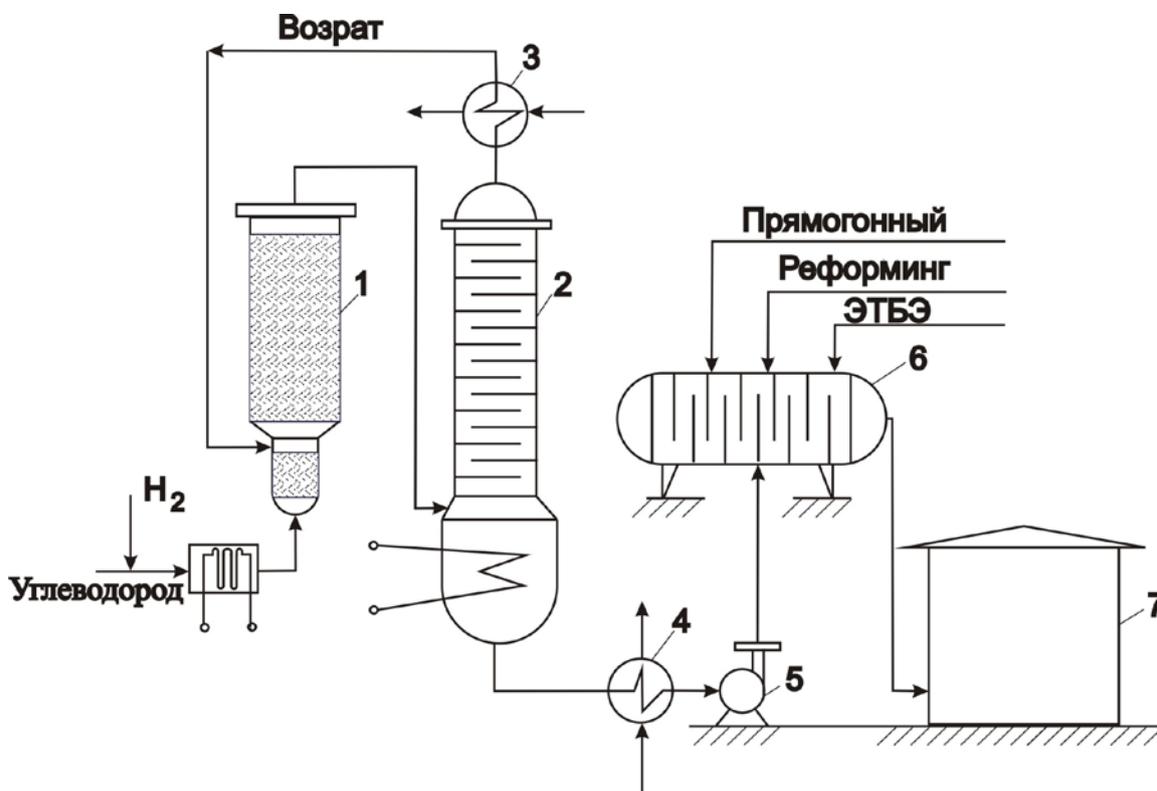
При этом многократными экспериментами определён состав экологически чистого сорта моторного топлива с лучшими эксплуатационными свойствами:

- 40-60 % масс. прямогонного бензина;
- 10-20 % масс. реформата;

- 18-15 % масс. изомеризата;
- 5-10 % масс. изо-эфиров (МТБЭ или ЭТБЭ).

Такие сложные композиции топлива имели о.ч. = 80-95, что соответствует требованиям мировых стандартов к моторным топливам (например бензинам, Премиум о.ч. = 90-95 и Регуляр О.Ч. = 80-90, используемые в США, странах Евросоюза и др.).

Из ниже изложенных (рис.6.) предполагается технология компаундирования бензинов, которая состоит из узлов получения прямогонного, реформинг, изомеризат-бензинов, а также приготовления ЭТБЭ. Так как узлы технологии получения прямогонного и реформинг бензинов являются действующими на Бухарском НПЗ на основе газоконденсата промысла Кокдумалак, а технология ЭТБЭ ранее нами разрабатывалась, то здесь их мы не будем описывать. По разрабатываемым узлам технологии изомеризат бензина и компаундирования качественных марок бензинов приводим принципиальную технологическую схему и описываем их работы:



**Рис. 6. Принципиальная технологическая схема получения компаунд бензина**

Пары целевой фракции (прямогонный бензин или другие фракции) газоконденсата нагретые до 300<sup>0</sup>С и насыщенные водородом поступают в реактор (1) наполненный катализатором (Ni, Mo на цеолите) с объемной скоростью 1,5-2 л/мин. где происходит гидроизомеризация углеводородов ГК. Реакционная смесь направляется в ректификационную колонну (2) для выделения кондиционного изомеризат бензина из нормальной фракции прямогонного бензина. Из верха колонны (2) через теплообменник (3) фракция 40-160<sup>0</sup>С углеводородов возвращается на повторную изомеризацию. Снизу колонны (1) изомеризат бензин через холодильник (4) насосом (5) откачивается в смеситель (6) куда специальными дозирующими насосами прямогонный и реформат бензины подаются с определенными их соотношениями, а также ЭТБЭ (окислительная присадка). Оптимальное соотношение компонентов для компаунд бензина соответствующих сортами А-80 и А-91:

Прямогонный реформинг-бензин, изомеризат-бензин:

ЭТБЭ=40:30:20:10 % % = 50%25%15%10:10 %%.

Затем полученный компаунд бензин подается в резервуар хранения (7).

Таким образом, при удачном выборе соответствующих компонентов и их соотношений создаются широкие возможности для улучшения качества и увеличения ассортимента моторных топлив.

На основе полученных составляющих (разновидности прямогонных, реформинг и изомеризат) бензинов, а также присадки были получены разновидности компаунд бензинов: АИ-76, АИ-80 и АИ-93, состоящие из:

- прямогонного бензина из ГК 30-45 %;
- реформинг бензина, полученного из БНПЗ-25-40 %;
- изомеризат бензина, полученного из ГК 150-25 %;
- ЭТБЭ (беззольная присадка)

Для удовлетворения требований сертификатов на указанные сорта топлив приводим отдельные их физико-химические показатели, определенные в соответствии с наработанными методами.

### **ВЫВОДИ ПО ГЛАВЕ III**

Таким образом, на полученном катализаторе проведен процесс изомеризации фракции газоконденсата и получен более качественное составляющее моторного топлива изомеризат-бензин. Определены его физико-химические и эксплуатационные свойства.

## **ГЛАВА IV. ТЕХНО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ**

### **1. Техничко-экономические показатели разработки и рекомендации процесса изомеризации фракции газоконденсата и получение высокооктановый компонент изомеризат бензина**

Получение изомеризат бензина из фракций ГК направлено на улучшение эксплуатационных (увеличению октанового числа, снижения нагарообразования, умеренное теплотворное способность и др.) экологических (вредных примесей, агрессивных компонентов продуктов горения и др.) характеристик моторного топлива.

При этом наработанные лабораторные образцы изомеризат бензина попадали сравнительно лучше свойства. Для очистки экономической целесообразности полученных результатов исследовании показатели

отдельные расчетные технико-экономический показатели на единицу (Т) изомеризат бензина с учетом нормативных цен на сметы расходов в суммах.

Таблица 18.

Смета единицы изомеризат бензина в суммах

Наименование расходных статей		Един. изм.	Цена ед. тыс.сум	Колич. в тн	Тыс. сум
1.	Фракция газоконденсата				
	вспомогательные:	т.	566,0	0,91	515,06
	- водород;	т.	610,0	0,09	54,9
	- катализатор.	т.	3800	0,01	380
2.	Энергетические расходы:	Гкал	4,4	0,3	13,2
	- пар;	кВт	0,93	70,0	65,1
	- электроэнергия	чел/ч	810	6	4,8
3.	Трудовые расходы	Условное			4,1
4.	Амортизационные расходы				
	- Цеховые расходы, 20 %				207,432
	- Заводские расходы, 30 %				373,38
Итого себестоимость 1 т.изомеризат бензина:					1617,972 сум.

Если учесть расход по более качественному компоненту моторного топлива изомеризат-бензина составляет 1617,972 тыс.сум то при переводе на коммерческие цены действующих цена бензина АИ-91 2200,442 тыс. сумов, то фактическая экономия составляет  $2200,442 - 1617,972 = 582,47$  тыс.сум. При учете с минусом на НДС и коммерческих цен в экономике себестоимости (75 % от экономии), то  $(582,47 \cdot 0,25 = 145,62$  тыс.сум) чистая прибыль составляет 145,62 тыс.сум.

#### ВЫВОДИ ПО ГЛАВЕ IV

Таким образом, разрабатываемая технология является экономический целесообразным и экологический благополучным освоения которого, несет существенные социально-экономические эффективности.

Показаны технико-экономические показатели разработки. По предварительному расчету экономия затрат, чистая прибыль составляет 145,62 тыс.сум.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Из малосернистого газоконденсата месторождения Шуртан получен прямогонный бензин, как более качественное исходное сырье для изомеризации на катализаторе.
2. Отработан качественный и количественный состав алюмо-никель молибденового катализатора.
3. На полученном катализаторе проведен процесс изомеризации фракции газоконденсата и получен более качественное составляющее моторного топлива изомеризат-бензин. Определены его физико-химические и эксплуатационные свойства.
4. Показаны технико-экономические показатели разработки. По предварительному расчету экономия затрат, чистая прибыль составляет 145,62 тыс. сум.

## **СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Доклад Президента республики Узбекистан Ислама Каримова на заседании Кабинета Министров, посвященном итогам социально-экономического развития в 2013 году и важнейшим приоритетным направлениям экономической программы на 2014 год.  
[http://www.press-service.uz/ru/news/show/main/doklad\\_prezidenta\\_respubliki\\_uzbekist\\_4/](http://www.press-service.uz/ru/news/show/main/doklad_prezidenta_respubliki_uzbekist_4/)
2. И.А. Каримов Мировой финансово – экономический кризис, пути и меры его преодоления в условиях Узбекистана. Ташкент, Узбекистан, 2000, 48-с.
3. Нефтегазовая промышленность Узбекистана – базовая отрасль экономики страны // НХК «Узбекнефтегаз» Т. - “Puls iks” 2004. - С. 82.

4. Алимов А.А. // О химическом использовании природного газа и газоконденсатов// Узбекский химический журнал. Ташкент, 2003. №1. -С. 87 – 94.
5. АBB Луммус Крест ШГХК Технологический регламент «Произво-дство этилена» полиэтилена // *Dosteinde AN voorburg The Netherlands USA* . 1997, 2272
6. Алимов А.А. Химическая переработка газа и газового конденсата //Узбекский химический журнал 1993. №1. -С. 45-52.
7. Самуков Т. И., Халтаев Х. Ф., Алимов А. А. Получение индивидуальных растворителей из газоконденсата // Узбекский журнал Нефти и газа. 1997. №4 -С. 48-50.
8. Абдуганиев А. Б., Алимов А. А. Получение кондиционного толуола из газоконденсата // Узбекский журнал Нефти и газа. 1999. № 3. С 32-34.
9. Алимов А. А., Саитдинов Ф. А. Газаконденсат-сырь для получения моторных топлив //Узбекский журнал Нефти и газа. 1999. № 4 -С.30-31.
- 10.Тимерханов Ф.Ш. Проблема снижения сажи и улучшение технико-экономических показателей двигателей путем использования в топливе беззольной присадки ТИОФАТ. // Информационный листок №. 71-003-03. Казань.: Татарский ЦНТИ.-2002.4-с.
- 11.Алимов А. А. Исматов Д. Н. и др. Исследования кинетики синтеза изо-эфиров беззольных присадок моторных топлив. //Сборник трудов Республиканской научно-технической конференции. "Актуальные проблемы химии и химической технологии". Ташкент. 2002. -С. 6-8.
- 12.Концова Л.В., Черноусова Н.Н. Высококипящий растворитель эфиров целлюлозы. // Лакокрасочные материалы и их применение. 1981. № 5, - С. 59.

13. Каримов Х. Х. Машиносозлар учн эритувчи олиш //Материалы научно-практ конференции молодых ученых, преподавателей и профессоров. ТашХТИ, Ташкент 2002 .С.110-113.
14. Лебедев Н.Н. «Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза», М.: Химия 1988, -С.592.
15. Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г., «Химия и технология нефти и газа», М.: Химия 1947, 566 -с.
16. Курчанов В.М., Соловьёв В.Г. и др. Промышленный каталитический крекинг на цеолитовых катализаторах//М. ЦНИИТЭнефтехим, 1975, 82-С.
17. Калегин И.В., Современное состояние и перспективы технического прогресса нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности//М., ЦНИИТЭнефтехим. 1976, 76 -с.
18. Саблина З.А., Гуреев А.А. Присадки к моторным топливам// М.: Химия, 1977, 276 -с.
19. Товарные нефтепродукты их свойства и применение//справочник, (под ред. В.М. Школьников) М.: Химия, 1978, 366-с.
20. Саблина З.А. Состав и химическая стабильность моторных топлив// М: Химия, 1972, 281-с.
21. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти/Уз. М.: Химия, 1978, 310-с.
22. Забрянский Е.И., Зарубин А.П. Детонационная стойкость и воспламеняемость моторных топлив//М.: Химия, 1971, 264 С.
23. Иохансон И.П., Хилдар Г.К. Доклад на конференции национальной ассоциации нефтепереработчиков в Сан-Антонио (штат Техас) 1984//информнефтегаз «Новости нефтепереработки» М.: 1988.
24. Аксенов А.Ф. Авиационное топлива, смазочные материалы и специальные жидкости//М.: «Транспорт», 1970, 345 С.

25. Гуреев А.А., Иванова Р.Я., Щеголев Н.В. Автомобильные эксплуатационные материалы//М.: «Транспорт», 1974, С. 322.
26. Зарубежные топлива, масла и присадки//Под ред. И.В. Рожкова и Б.В. Лосикова. М.: Химия, 1971, 245 С.
27. Патент 393894, Япония, МКИ С 10 L 1/18 Ямад Сигехиса, Икэнабэ Хиротити, к-к. Комумо Сого Кэнкюсе, Косумо с Экию, к.к. № 1-230696. опубликованный 18.04.91.//Кокай Токке Коко сер 3 (3)-1991-42-С. 637-643.
28. Clean Fuel//Chem. And Ind -1992-N 21, С.801. использование «экологически чистых моторных топлив с кислородосодержащими добавками».
29. Способ получения сверх высоко октанового бензина и др. топлив из аром. дистиллятов. Process for the production of ultra high octane gasoline: and other fuels from aromatic distillates Патент 4828675 США, МКИ С. 106 45/50/Sawyer Willard H. - № 128927 Заявлено 04.12.87.
30. Sawyer Willard H. Hudson Carl W, Exxon research and Engineering Co- № 129546. Заявлено 07.12.87. Опубликовано 09.05.89. НКУ 208/57
31. Способ получения высоко октанового бензина. Process For producing High octane gasoline: Патент 4835329 США, МКИ с 07 С. 4/06/Harandi Mohsen N., Owen Hartley; Mobil Oil Corp № 130258; Заявлено 08.12.87; Опубликовано 30.05.89; НКН 585/415.
32. Кислородсодержащие автомобильные топлива и уменьшение загрязнения воздуха. The use of oxygenated hydrocarbons in gasoline and their Contribution to reducing urban air pollution/ nays M.a [Pap] 4<sup>th</sup> Int.Workshop on vapour – Liquid equilibria in I - alkanolth – Alkane Mixt. Thessaloniki, 24-26 Oct 1988 Mays M.A. Pure and Appl. Chem – 1989 – 61 № 8 - с.

- 33.10П210 П. Усовершенствованный процесс получения высокооктановых присадок к бензина. Improved process for production of gasoline blending stock: Заявка 0315719 ЕВП, МКН с 07 41/06. С 07 с 43/04/. Whisenhuat David E., Byers Gregg L., Nattiangad I Uday S. Conoco Inc. – 87309980.8; Заявление: 11.11.87 Опубликовано 17.05.89.
34. Новые мощности по производству метил-трет-бутилового эфира В Северной Америке. Petrochem industry expands North American MTBE capacity// oil and Gas S. - 1992- 90. № 40- С. 34.- Англия.
35. Бурсиан Н.Р., Энглин Б.А. и др. Изомеризаты-компоненты неэтилированного бензина//Ж. Химия и технология топлив и масел, № 5, 1985, С. 6-9.
36. Nierlich F. < Erdolund Kohle > 1987 V. 103 (11), pp. 486-489.
37. Hulsag «Нефть, газ и нефтехимия за рубежом» 1992; № 7, С. 65
38. Майстер Дж.М., Блэк С.М., Малдун Б.С., Уэй Д.Г. и Розельф К.М., Ж. Нефтегазовые технологии, № 5, 2000, С. 96-103.
39. Дисай П.Х. Кивортан., Асим М.Ч. Нефть, газ и нефтехимия за рубежом 1993, № 17, С. 94-100.
40. Albright L.F., “Alkylation will be key process in reformulate era”, *Oil and Gas Journal*, Nov. 12, 1990
41. Garrison W.G., *100 Large Losses*, M & M Protection Consultants, 11 th ed., 1988.
42. South Coast Air Quality Management District, “Goudeline to comply with proposed rule 1410: hydrogen fluoride storage and use”, June 6, 1991, El Mont, Calif.
43. Кулиев А.М., Химия и технология присадок к маслам и топливам, Химия, Москва, 1972, 320 С.
44. Лернер М.О., Татевосян Л.К., Реферат, Сборник, Переработка газа и газового конденсата, Москва, № 6,3 (1971).

45. Брокуэлл Х.Л., Сарати П.Р., Нефть газ и нефтехимия за рубежом, № 10, 115 (1991).
46. Msrceglia G, Oriani G, Chem. J. Econ. and Egnng Rev., № 14, 35 (1982)
47. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, Химия, Москва, 1988, С. 257.
48. Чанг Е.Д., Лейби С.М. Нефть, газ и нефтехимия за рубежом, № 7, 60 (1992).
49. Алимов А.А., Дусматов К.И. Синтез изо-эфиров из олефинов. Ж. «Химия природных соединений», Специальный выпуск, 2002г., С. 113-114.
50. Брокуэлл Х.Л. и Сарати П.Р., фирма Хьюстон, шт. Техас Тротта Р., фирма Италия, Синтез эфиров, Ж. «Нефть, газ и нефтехимия за рубежом, 1991, pp. 115-120, 183. Hydrocarbon Processing, Vol. 70, No. 9, 1991, pp. 133-141.
51. Robinson E.R., Hydrocarbon Processing, May, pp. 115-120, 1983.
52. Booker D.R., PhD Thesis, University of Exeter, England, 1989.
53. Стекольников М.Н. Углеводородные растворители. Справочник М.: Химия, 1986. С. 286.
54. Стекольников М.Н. Углеводородные растворители. Справочник М.: Химия, 1986. С. 286.
55. Товарные нефтепродукты //(свойства и применения) под редакцией В.М.Школьниковой, М.: Химия 1978. С. 472.
56. Marceglia G., Oriani G., Cham. Econ. and Enquq Rcv 1982, V. 14 N6.
57. Нефть, газ и нефтехимия за рубежом – 1988. № 9, С. 104.
58. Rehfinger Almin, Hoffman Uerich, - Chem. Eng. Sci., 1990, P. 1619.
59. Алимов А.А., Исматов Д.Н., Дусматов К.И., Саидов У.Х. Узб. журн. Нефть и газа, 2001, №2, С. 31-33.
60. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. М.: Химия, 1972. С. 360.

61. Несмеянов А.А., Марганцевые антидетонаторы. Новый антидетонатор для бензинов. М.: ЦНИИТЭ-нефтегаз, 1963.
62. Лернер М.О., Татевосян Л.К. Перспективное направление использования газоконденсатов//Реферативный сборник. Переработка газа и газоконденсата. ВНИИТЭИ газовый пром. М., 1971, № 6. С.2.
63. McCallum P.W., Timbario T.J.//Chtv. Engng. Progr., 1982, № 8, P. 52.
64. Исмаатов Д.Н., Алимов А.А., Саидов У.Х., Саитдинов Ф.Н., Дусматов К.И., Узб. журн. Нефть и газа, 2002, №2, С. 22-24.
65. Рейнольдс Б.Е., Браун Е.К. и др. Stone Webster Engineering Corp. Хьюстон, шт. Техас США (ж. “Нефть, газ и нефтехимия за рубежом”. 1993, № 2, с.86-93.
66. Зайнутдинов С.Б., Алимов А.А. Исследование состава и свойств газоконденсатов для эффективного извлечения топливных фракций//Узб.хим.журн. 2004, № 5. с. 31-33.
67. Химики-автолюбителям//Справочн.изд.Б.Б.Бобович, Г.В. Бровка и др.-2<sup>е</sup> изд., испр. Л.: Химия 1991. 320 с.
68. Дисай П.Х., Киворт М.У. и др. Повышение выхода и качества бензина//ж. “Нефть, газ и нефтехимия за рубежом”. 1993. № 7. с. 94-100.
69. Валиев А.А., Алимов А.А. Физико-химические и эксплуатационные свойства прямогонного бензина, полученного из газоконденсата//Труды научно-технической конференции магистрантов ТХТИ-2004, Т.:Т-1, с. 62-63.
70. Дусматов К.И., Алимов А.А. Синтез изо-эфиров из олефинов//Ж.Химия природных соединений, спец. Выпуск, 2002, С.113.
71. Зайнутдинов С.Б., Алимов А.А. Исследование состава и свойств газоконденсатов для эффективного извлечения топливных фракции// Узб.хим.ж. 2004. № 4.

72. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов//Пятое издание, М.: ГОСТОПТЕХИЗДАТ, 1962, 888 с.
73. [http://chemnet.ru/rus/elibrary/edu\\_organic.html](http://chemnet.ru/rus/elibrary/edu_organic.html)
74. <http://www.Neftepererabotka.ru>
75. <http://www.OilGas.com>

# **ПРИЛОЖЕНИЕ**