КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИЙ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

«Допущена к защите»
Заведующий кафедрой ХТНВ
Канд. химич. наук, доцент
_____ Н.М.Жунусбекова
«14» мая 2019 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

на тему: «СИНТЕЗ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩЕЙ ПРИСАДКИ К АВТОБЕНЗИНАМ НА ОСНОВЕ БИОЭТАНОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА PUROLITE CT-275»

по образовательной программе 5В012000 – «Профессиональное обучение»

Выполнил выпускник: Полупанова В.Н.

Научный руководитель: к.х.н., ассоц. профессор Мухамедова Р.Ф.

Нормоконтролёр: тьютор Мырзабекова Ш.У.

Алматы 2019

РЕФЕРАТ

Дипломная работа содержит 34 страниц, 10 рисунков, 4 таблицы и 77 использованных литературных источников.

Целью работы является разработка кислородсодержащей присадки для повышения октанового числа бензинов. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи: изучение литературных данных по теме исследования; исследование эффективности использования биоэтанола и промышленного катализатора для синтеза ЭТБЭ; провести оценку по технико-технологической и экономической эффективности полученной антидетонационной добавки.

В результате проведенных экспериментов было доказано, что полученная кислородсодержащая присадка увеличивает октановое число бензина.

РЕФЕРАТ

Дипломдық жұмыс 34 беттен, 10 суреттен, 4 кестеден және 77 қолданылған әдебиеттен тұрады.

Жұмыстың мақсаты бензиндердің октандық санын арттыру үшін құрамында оттегі бар қоспаны әзірлеу болып табылады. Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер шешілді: зерттеу тақырыбы бойынша әдеби деректерді зерттеу; ЭТБЭ синтезі үшін биоэтанол мен өнеркәсіптік катализаторды пайдалану тиімділігін зерттеу; алынған антидетонациялық қоспаның техникалық-технологиялық және экономикалық тиімділігі бойынша бағалау жүргізу.

Жүргізілген эксперименттер нәтижесінде алынған оттегі бар қоспа бензиннің октанды санын арттыратыны дәлелденді.

ABSTRACT

The thesis contains 34 pages, 10 illustrations, 4 tables and 77 used literary sources.

The aim of the work is to develop an oxygen-containing additive to increase the octane number of gasolines. To achieve this goal, the following tasks were solved: the study of literary data on the research topic; research of the effectiveness of using bioethanol and industrial catalyst for the synthesis of ETBE; conducting an assessment of the technical, technological and economic efficiency of the obtained anti-knock additive.

As a result of the experiments it was proved that the obtained oxygen-containing additive increases the octane number of gasoline.

СОДЕРЖАНИЕ

	Список принятых сокращений	4
	Введение	5
1.	Литературный обзор	7
1.1	Общие сведения о присадках и их назначении	7
1.2	Кислородсодержащие добавки	8
1.3	Классификация кислородсодержащих присадок к бензину	9
1.4	Применение биоэтанола в процессах синтеза кислородсодержащих присадок	10
1.5	Катализаторы для получения кислородсодержащих присадок	11
2.	Экспериментальная часть	13
2.1	Изучение каталитической дегидратации спиртов при нормальных условиях	13
2.2	Методика изучения каталитической дегидратации спиртов	14
2.3	Изучение алкилирования спиртов алкенами	15
2.4	Методика изучения алкилирования спиртов алкенами	16
2.5	Методика определения октанового числа автомобильных бензинов	17
3.	Обсуждение результатов	19
3.1	Дегидратация изобутилового спирта в изобутилен	19
3.2	Получение этил-трет-бутилового эфира	20
3.3	Исследование катализатора Purolite CT-275 с помощью ИК-спектроскопии	25
3.4	Действие этил-трет-бутилового эфира на октановое число бензина	26
	Заключение	29
	Список использованной литературы	30

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

МТБЭ - метил-трет-бутиловый эфир.
ЭТБЭ – этил-трет-бутиловый эфир.
ТЭС – тетраэтилсвинец.
ПАВ – поверхностно-активные вещества.
ОГ – отработавшие газы.
ЦЧ – цетановое число.
ЭС – этиловый спирт.
БЭ - биоэтанол.
RON - Research Octane Number (исследовательский метод).
MON - Motor Octane Number (моторный метод).
AKI - Anti-Knock Index (антидетонационный коэффициент).

ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом проблемы с экологией набирают новые обороты. В связи с этим необходимость в переходе на более экономичное и безопасное топливо возрастает в разы. Поэтому, разработка и внедрение экологически чистых присадок к автомобильным бензинам является приоритетным направлением развития нефтехимической промышленности.

Главным показателем качества бензина является детонационная стойкость. Высокая детонационная стойкость позволяет нормально работать двигателю на всех стадиях эксплуатации. Если неотработанная часть топлива будет обладать недостаточной стойкостью, то будут накапливаться перекисные соединения, что в дальнейшем может привести к взрывному распаду [1]. Для того, что бы избежать взрывного распада, целесообразно повышать октановое число бензинов с применением многофункциональных добавок, к ним относятся, кислородсодержащие соединения, иначе называемые оксигенатами, к которым относятся кетоны, спирты, эфиры [2]. Наиболее широкое распространение среди высокооктановых присадок получили простые эфиры, такие как метил-трет-бутиловый, этил-трет-бутиловый эфиры. Характерной чертой в получении ЭТБЭ является применение биотоплива, привлекательность этого топлива в том, что это практически неисчерпаемая сырьевая база для их производства. К таким биотопливам относится биоэтанол. Несмотря на это, синтез кислородсодержащей присадки с использованием биоэтанола исследована недостаточно.

На сегодняшний день имеющаяся информация в основном посвящена плюсам и минусам использования биоэтанола как добавки к бензинам и использованию цеолитных катализаторов для получения кислородсодержащих присадок, однако необходимо расширять типы катализаторов и использовать биодобавки, которые могут быть использованы для их синтеза. Несмотря на все имеющиеся практические разработки данный вопрос не нашел своего полного разрешения. Поэтому систематическое изучение наиболее оптимальных процессов получения кислородсодержащих присадок с различными катализаторами и спиртами представляет интерес и этим обусловлена актуальность данной работы.

Целью дипломной работы является разработка экологической и технологической кислородсодержащей присадки для повышения детонационной стойкости низкооктановых бензинов.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи:**

- Изучить литературу по теме исследования.
- Синтезировать этил-трет-бутиловый эфир.
- Исследовать эффективность использования биоэтанола и промышленного катализатора для синтеза оксигенатов.
- Произвести оценку эффективности использования кислородсодержащей присадки к бензинам.

- Установить нужную концентрацию для присадки, чтобы повысить октановое число бензина до требований к топливам АИ-92 и АИ-95.

Объект исследования: этил-трет-бутиловый эфир.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Использование промышленного катализатора Purolite CT275 для получения кислородсодержащей присадки на основе биоэтанола в лаборатории при невысокой температуре является редкостью. Ранее данный катализатор использовали для получения метил-трет-бутилового эфира на нефтехимическом заводе как добавку к автомобильным бензинам, однако использование МТБЭ оказывает негативное влияние на окружающую среду. Этил-трет-бутиловый эфир является улучшенной добавкой и не оказывает подобного отрицательного влияния на экологию и здоровье человека.

1 Литературный обзор

1.1 Общие сведения о присадках и их назначении

История производства и использования присадок к топливам насчитывает почти столетие. Первые присадки к топливам были разработаны в 1921 г. Ранее в бензины добавляли тетраэтилсвинец, что бы улучшить антидетонационных свойства. ТЭС применяли как добавку в бензины почти до конца XX века. В 2003 г. Россия прекратила применять и производить ТЭС из-за его высокой токсичности [3].

Присадки в зависимости от химической структуры и концентрации образуют в топливах истинные (молекулярные), коллоидные растворы или дисперсные системы. Главная часть присадок – это поверхностно - активные вещества (ПАВ), в структуру молекул которых входит одна или несколько функциональных групп. Полярные группы могут быть представлены с участием гетероатомов – S, O, N, P, B [4].

Обычно присадки это вещества, которые добавляются в малых количествах к топливам и маслам для повышения их эксплуатационных характеристик. Содержание присадок в жидких топливах и маслах обычно не превышает сотых или десятых долей % по массе (лишь некоторые присадки применяются в концентрациях до 1–2 % и более) [5, 6]. Так как требования, к свойствам нефтяных топлив, постоянно возрастают необходимость в новых улучшенных присадках огромная. На сегодняшний день к экологическим требованиям бензинов резко ужесточились, особенно по содержанию в них ароматических и парафиновых углеводородов, а также серы. Европейское экономическое сообщество приняло новые требования к бензинам, которые еще более жесткие, чем в США [7]. Но на современном этапе развития промышленности в качестве жидкого топлива как применялись так и будут применяются нефтепродукты, а проблема их качества и соответствия условиям эксплуатации решается главным образом путем широкого использования разнообразных присадок [8, 9].

Присадки принято делить по их назначению на следующие группы:

- ✓ Антидетонаторы – присадки, повышающие детонационную стойкость моторных топлив.
- ✓ Присадки, улучшающие сгорание дизельных и реактивных топлив. К этой группе присадок относятся вещества, снижающие период задержки воспламенения топлива.
- ✓ Антиокислители – присадки, улучшающие химическую стабильность топлив при хранении и нефтяных масел - при эксплуатации.
- ✓ Деактиваторы металлов – каталитическое влияние металлов на окисление компонентов топлива хранении.
- ✓ Антикоррозионные присадки.
- ✓ Диспергенты-стабилизаторы – присадки, предотвращающие накопление осадков в топливах при хранении.

- ✓ Антинагарные присадки к топливам – снижающие нагарообразование в двигателях.
- ✓ Депрессаторы – присадки, улучшающие низкотемпературные свойства топлив и масел.
- ✓ Присадки, препятствующие образованию кристаллов льда в авиатопливах и антиобледенительные – предотвращающие обледенение карбюраторов автомобильных двигателей.
- ✓ Присадки против скопления статического электричества в топливах.
- ✓ Присадки, улучшающие вязкостные свойства масел.
- ✓ Противоизносные присадки – улучшающие смазывающие свойства масел при граничной смазке.
- ✓ Моющие присадки к маслам – предотвращающие накопление нагаров на поршневой группе двигателей.
- ✓ Антипенные присадки к маслам.
- ✓ Многофункциональные присадки – способные улучшать одновременно различные эксплуатационные свойства нефтепродуктов [8–14].

1.2 Кислородсодержащие добавки

Анализ литературных и патентных данных приводит к выводу [15–25], что в качестве стабилизаторов бензиноспиртовых смесей желательно использовать: алифатические спирты C_3-C_{12} нормального и разветвленного строения, алкилацетаты, простые и сложные эфиры и их металлоорганические производные, кетоны, амины, ПАВ, а также гликоли и их эфиры, альдегиды, кетали, ацетали, алкилкарбонаты, карбоновые кислоты и смеси указанных соединений. Однако в настоящее время теория ВМ ПАВ развита слабо, их подбор носит эмпирический характер. Этим объясняется большое число веществ, входящих в эмульгирующие системы [16, 17].

Оксигенатными присадками являются алифатические спирты С2–С4 и диалкиловые эфиры, обладающие антидетонационными свойствами. Данные спирты производят из альтернативного нефтяным топливам, возобновляемого растительного сырья. Технические продукты: метанол, этанол, бутиленовые и амиленовые фракции в больших объемах обычно получают из газа, угля и тяжелых нефтяных остатков. Расширить ресурсы топлив и повысить их качество можно за счет использования оксигенатов. Бензиновые топлива, содержащие оксигенаты обычно характеризуются лучшей моющей способностью и удовлетворительными характеристиками сгорания. При их сгорании образуется меньше оксида углерода и продуктов неполного сгорания углеводородов. Их использование в бензинах США и ряда других стран – обязательно [26, 27].

На практике используют спирты, простые эфиры, их смеси (таблица 1). Также используются спиртсодержащие отходы пищевых и нефтехимических производств.

Таблица 1 – Кислородсодержащие добавки.

Показатель	Метанол CH_3OH	Этанол C_2H_5OH	Втор-бутанол $C_2H_5CH(CH_3)OH$	МТБЭ $(CH_3)_3COCH3$	МТАЭ $C_2H_5C(CH_3)_2OCH_3$	ДИПЭ $(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$
Плотность присадки при 20 ^{0}С, кг/м3	792	794	806	746	770	726
Температура кипения, ^{0}С	65	78	100	55	86,3	65
ОЧИ, ед.	111	108	117	118	112	110
Давление насыщенных паров, кПа, при 38^{0}С	32	16	5,5	55,2	27,6	–
Растворимость в воде, при 20 ^{0}С, % масс.	∞	∞	22,5	1,3	0,6	–
Предельная норма содержания в бензине, % масс.	3	5	10	15	15	11

1.3 Классификация кислородсодержащих присадок к бензину

Так как сегодня повышение октанового числа бензинов является одной из актуальных проблем производства топлив, то получение высокооктановых бензинов для современных двигателей невозможно без октаноповышающих добавок. На сегодняшний день это различные эфиры [28]. В качестве кислородсодержащих добавок к бензинам впервые исследовали золькеталь (эфир глицерина и ацетона) и метиловый эфир золькеталя [28]. Также для улучшения антидетонационных свойств автомобильных бензинов могут быть использованы металлсодержащие присадки на основе соединений свинца, марганца, железа и некоторых других металлов, органические амины, кислородсодержащие органические соединения – оксигенаты или комбинации указанных соединений [29].

Известны добавки к бензинам, содержащие оксигенаты, ароматический амин и органические соединения марганца, железа, молибдена или лития [30, 31]. Недостатком добавок, содержащих металлоорганические соединения, является то, что они отрицательно влияют на работу двигателей внутреннего

сгорания: повышается износ деталей двигателя, снижается работоспособность свечей зажигания, увеличивается нагар на выпускных клапанах.

Известен целый ряд добавок, содержащих в своем составе различные оксигенаты. Известно использование в качестве высокооктановых добавок к бензинам метилового, этилового, изопропилового, трет-бутилового и трет-амилового спиртов [32], а также добавок к бензину, содержащих алифатические спирты C_3-C_5 и этиловый спирт [33]. Так же известны добавки на основе изопропилового спирта и диизопропилового эфира [34] или на основе изопропилового спирта и продуктов его производства, также содержащих диизопропиловый эфир и продукты полимеризации пропилена [35]. Известны добавки, содержащие наряду с алифатическими спиртами эфиры алифатических спиртов, в частности метил-трет-бутиловый эфир и или N-метиланилин [36].

При совместном использовании различных оксигенатов возможно получать добавки с более выраженными антидетонационными свойствами по сравнению с индивидуальными соединениями. Недостатком известных добавок является то, что хотя их введение в состав автомобильных бензинов и приводит к увеличению октановых чисел, но чувствительность топлив (под чувствительностью понимают разницу в значениях октанового числа по исследовательскому и моторному методу) увеличивается, что затрудняет получение товарных бензинов с заданными значениями октановых чисел по моторному и исследовательскому методу [37].

1.4 Применение биоэтанола в процессах синтеза кислород содержащих присадок

Самым распространенным способом синтеза простых алкил-*трет*-бутиловых эфиров является реакция присоединений алифатических спиртов к изоолефинам, которая впервые была описанная в работах Рейчлера, а также Эванса и Эдлунда [38]. Жидкофазная дегидратация спиртов на твердом катализаторе как метод синтеза эфиров используется редко и является сравнительно малоизученным процессом, однако, может служить альтернативой классическим методам, увеличивая экономическую эффективность производств, на которых спирты образуются в качестве отходов и побочных продуктов. Примером могут служить процессы окисления изобутана до *трет*-бутилгидропероксида [39] и эпоксидирования им пропилена [40], в которых *трет*-бутиловый спирт является побочным продуктом. Также успешность использования реакции дегидратации спиртов линейного строения для получения компонентов дизельного топлива с высоким цетановым числом показана в работах [41, 42].

Сейчас же пристальное внимание оказывается альтернативным видам топлива т.к сравнительно в недалекой перспективе сырьевая база для производства энергоносителей для транспортных энергетических установок

существенно расширится и их будут производить не только из полезных ископаемых, но и из возобновляемых источников энергии (биомасса, растительные масла, спирты и др.) [43-46].

Среди альтернативных топлив, производимых из растительного сырья, в первую очередь, необходимо выделить биоэтанол, получение которого возможно из различного растительного сырья – сахарной свеклы, сахарного тростника, кукурузы, пшеницы, картофеля, сладкого сорго, топинамбура и других сельскохозяйственных культур [47–49]. Это наиболее широко применяемый на транспорте вид биотоплив. Современное мировое производство этанола составляет около 100 млрд. литров в год (приблизительно 80 млн. т/год) [50, 51, 77].

Необходимо отметить, что этанол может быть использован либо в качестве самостоятельного топлива для двигателей с принудительным воспламенением рабочей смеси или как кислородсодержащая присадка к автомобильным бензинам [52]. На сегодняшний день наиболее распространёнными в мире являются – кислородсодержащие присадки. Они обладают высоким октановым числом и позволяют поднять этот параметр у бензина [53, 54]. В основе синтеза алкил-трет-бутиловых эфиров лежит реакция взаимодействия изобутилена с соответствующими спиртами:

$$ROH + CH_2 = C(CH_3)_2 \rightarrow ROC(CH_3)_3, \qquad (1)$$

где R – алкильный радикал. Наиболее используемый представитель этого класса соединений – метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) [55, 25].

Альтернативой МТБЭ служит этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ) [55]. ЭТБЭ – прозрачная, бесцветная или бледно-желтая жидкость, органическое соединение с характерным эфирным запахом, получаемое из биоэтанола (47% об.) и изобутилена (53% об.) [56].

1.5 Катализаторы для получения кислородсодержащих присадок

Катализом называется изменение скорости химических реакций или возбуждение их в присутствии веществ – катализаторов, которые участвуют в реакции, вступая в промежуточное химическое взаимодействие с реагентами, но восстанавливают свой химический состав при окончании каталитического акта [57]. Были рассмотрены различные источники применения катализаторов для получения кислородсодержащих присадок.

Первое, о чем бы хотелось сказать, это о способе получения метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) в реакционно-ректификационном режиме в ректификационной колонне с использованием катализатора – сульфокатионита [58, 59]. Но у данного метода есть и свои недостатки: во-первых это сложность обслуживания установки, во-вторых трудности поддержания заданной температуры в зоне катализа [59]. В работе [60] описан способ получения

метил-трет-бутилового эфира дегидрированием исходной изобутановой фракции в кипящем слое алюмохромового катализатора [60]. Недостатками данного способа являются высокие энергетические затраты и недостаточная производительность [61].

В промышленных процессах для получения алкил-трет-бутиловых эфиров используются сульфокатионитные катализаторы [61], наиболее распространенными из которых являются Amberlyst-15 («Rohm and Haas Co.», USA) и его отечественный аналог КУ-23 15/100. Синтез же этил-трет-бутилового эфира (ЭТБЭ) в присутствии таких материалов сопровождается образованием целого ряда побочных продуктов. Кроме того, в процессе использования сульфокатионитов, из-за их невысокой термостойкости, образуются кислотные стоки, создавая проблемы, связанные с коррозией оборудования [62]. Поэтому в последние годы наблюдается повышенный интерес к подбору кислотных катализаторов, минеральной (неорганической) природы, которые были бы термостойкими и обеспечивали более высокую, чем сульфокатиониты, селективность при различных соотношениях этанол/изобутилен. В качестве таких катализаторов предпочтение отдается цеолитам H-Y, H-мордениту и H-ZSM-5 [63—68].

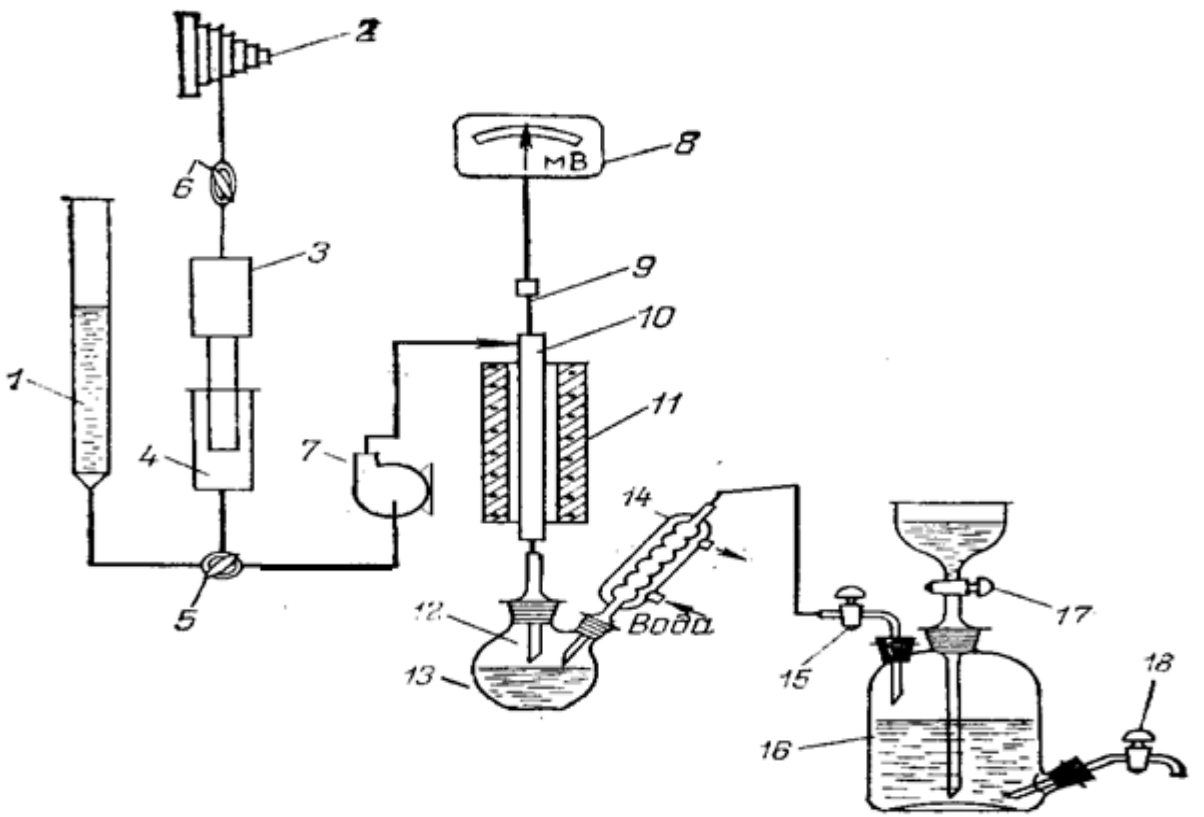
Особый интерес представляют цеолиты бета (BEA), характеризующиеся наличием каналов размером 0,55 × 0,55 нм и 0,76 × 0,64 нм, что обеспечивает хорошую доступность активных центров для реагентов [62]. Авторами [69] отмечено, что вследствие особенностей структуры этих материалов диффузионные ограничения не играют существенной роли в каталитических реакциях с их участием. Это обуславливает эффективность цеолитов BEA в целом ряде процессов, в частности, алкилировании и диспропорционировании ароматических соединений [70–75].

В настоящей работе было проведено исследование каталитической активности Purolite CT-275 в реакции этил-трет-бутилового эфира. Катализатор Purolite CT-275 представляет собой макропористый сильно кислотный, сшитый полимерный катализатор. Его уникальные свойства включают в себя более высокую кислотную силу, более сильные кислотные центры и более высокую термостабильность [76].

2 Экспериментальная часть

2.1 Изучение каталитической дегидратации спиртов при нормальных условиях

Для экспериментального изучения каталитической дегидратации спиртов при н. у. была собрана лабораторная установка для получения изобутилена, схема которой приведена на (рисунке 1).



1 - бюретка; 2 - балон с инертным газом; 3 - груз; 4-шприц; 5,6,15,17,18 - краны; 7 - насос; 8 - милливольтметр; 9 - термопара; 10 - реактор; 11 - нагревательная печь; 12 - двух горловая колба (приемная колба); 13 - нагар; 14 - обратный холодильник; 16 - газометр.

Рисунок 1 – Схема установки для каталитической дегидратации спиртов

В данную установку входит реактор, реактор представляет, собой трубку из нержавеющей стали марки Х18Н10Т с внутренним диаметром 12 мм, длиной 250 мм и помещен в трубчатую электропечь. Объем реакционной зоны составляет 7 см^3, высота слоя катализатора 50 мм, общая масса катализатора составляет 4–5 г. В середине катализаторного слоя находится термопара, позволяющего контролировать температуру в системе, градиент температур по высоте слоя не превышает 5ºС.

2.2 Методика изучения каталитической дегидратации спиртов

Получение изобутилена проводилось следующим образом:

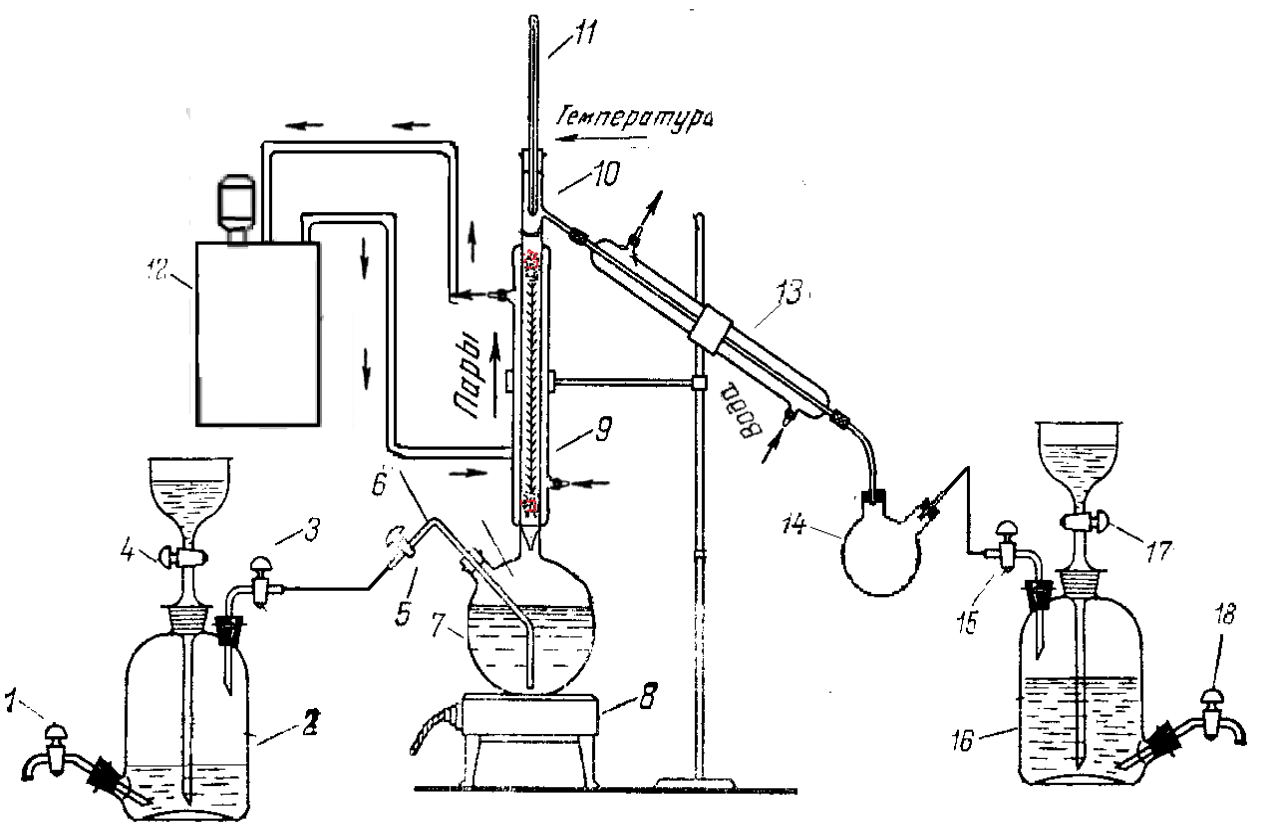
1. Засыпка катализатора Al_2O_3 в реактор (10), определение необходимого объема с помощью щупа высоты слоя.
2. Проверка основных узлов установки на наличие неисправностей путем визуального осмотра. Подключение милливольтметра (8).
3. Проведение проверки установки на герметичность с помощью подачи инертного газа (2), открываем кран (6).
4. Подготовка газометра (16), заполнение газометра насыщенным раствором поваренной соли NaCl. Так как ненасыщенные газы растворяются в воде, солевым раствором мы увеличиваем плотность, газ в чистом виде будет собираться в газометре, вытесняя солевой раствор.
5. Подключение установки к сети. Включение милливольтметра (8) для нагрева необходимой температуры (в моем случае нагрев происходил до 27.0 по показаниям милливольтметра в переводе равной температуре 350 ^{0}C).
6. Подаем инертный газ (2) пока идет нагрев. Следим за грузиком (3) (4), что бы подача азота была не высокой, но и не упала на ноль, чтобы за время нагрева инертный газ успел продуть всякого рода механические примеси.
7. Когда реактор (10) нагревается до нужной температуры, закрываем кран (6) для подачи азота, включаем подачу изобутилового спирта из бюретки (1), открываем кран (5) и включаем насос (7) ,открываем краны (15) (18) на газометре (16) для сбора газа.
8. Включаем подачу воды для обратного холодильника (14), чтобы пары воды охлаждались и капали в приемник (12), а не в газометр (16).
9. Включаем секундомер и замеряем начальный объем спирта в бюретке (1). Во время опыта следим за режимом работы установки (рисунок 2).
10. По окончании сбора газа, который продолжается 1,5-2 часа, выключаем подачу насоса (7) , закрываем краны (15), (18) на газометре (16). Включаем подачу азота (2) для продувки остатков спирта (1) из установки на полчаса. Выключаем подачу воды к холодильнику(14). Отключаем милливольтметр (8) от сети.
11. Затем сливаем содержимое в приемной колбе (12), т.е нагар и воду (13) которые могли образоваться во время работы установки и протекания реакции дегидратации спирта.
12. Замеряем конечный объем спирта в бюретке (1) и объем газа, собранного в газометре (16). По разности объемов в начале и в конце опыта находим пропущенное количество спирта (в мл) и умножаем на его плотность, так находим количество пропущенного спирта в граммах.
13. Катализатор в процессе работы из–за протекания побочных реакций закоксовывается и требует периодической регенерации. В большинстве случаев продукты коксообразования удаляют выжиганием, а регенерированный

катализатор используют вновь. Для выжигания кокса, через закоксованный слой катализатора пропускают воздух, нагретый до 300– 400 ºС. Перед регенерацией слой катализатора продувался азотом для удаления остатков водорода и смеси легких алканов. Продувка катализатора воздухом продолжалась в течение 2 часов.

14. Состав газообразных углеводородов в газометре осуществляли хроматографическим методом на хроматографе Agilent 6890N

2.3 Изучение процесса алкилирования спиртов алкенами

Для экспериментального изучения алкилирования спиртов алкенами была собрана экспериментальная установка (рисунок 2):



1,3,4,5,15,17,18 - краны; 2,16 - газометр; 6 - капилляр; 7 - двухгорловая колба (250 мл); 8 - электрическая плитка;9 – реактор (холодильник) с катализатором; 10 - переходник; 11 - термометр; 12 - циркуляционный термостат; 13 - холодильник; 14 - двухгорловая колба (150 мл).

Рисунок 2 – Схема установки для алкилирования спиртов алкенами

Температуру реакции поддерживал циркуляционный термостат LOIP LT-400, который является самым функциональным термостатом для максимально точного поддержания температуры в ванне. Термостат

подключается к реактору, представляющему собой прямой холодильник, в который был загружен катализатор Purolite CT-275, через который и проходили пары спирта и газа для получения кислородсодержащей присадки. Данный термостат позволяет поддерживать температуру с точностью ±0.01 °C (в данном эксперименте было 5 температур от 50 °C до 90 °C).

2.4 Методика изучения алкилирования спиртов алкенами

Перед началом работы на установке были проведены следующие работы:

1. Необходимо подготовить осушители для этилового спирта (C_2H_5OH), что бы спирт для получения этил-трет-бутилового эфира не содержал в себе влаги:

a) Оксид алюминия (Al_2O_3) прокаливаем в муфельной печке при температуре 500 ^{0}C, предварительно прокалив фарфоровую ступку при температуре 120 ^{0}C. После прокаливания оксид алюминия высыпаем в эксикатор для дальнейшей сушки спирта и ставим туда колбу с 100 мл этилового спирта.

b) Взвесив оксид кальция (CaO) 100 г. прокаливаем его при температуре 800 ^{0}C, после сушки взвешиваем еще раз для определения изменения в весе. После сушки осталось 80 г., CaO потерял в весе 20граммов. Далее оксид кальция погружаем в 1000 мл колбу и заливаем этиловым спиртом 700 мл и оставляем на 3 дня для сушки.

2. Подготовить катализатор, дополнительно взвесив необходимый объем (в моем опыте был объем 7 мл и 10 мл) катализатора Purolite CT-275, который является промышленным и сразу готов к работе. Затем заполняем реактор (холодильник) необходимым объемом катализатора и подсоединяем к термостату. Термостат будет поддерживать необходимую температуру в холодильнике с катализатором, что бы пары успевали проходить и не охлаждались.

Эксперимент проходил следующим образом:

1. Проверка основных соединений на наличие неисправностей путем осмотра и подачи воды в холодильники (9) (13).
2. Смазывание всех соединений вакуумной смазкой и проведение проверки собранной установки (рисунок 3) на герметичность.
3. Нагрев термостата (12) для первого эксперимента до 70 ^{0}C, примерное время нагревания термостата составляет от 30 минут до 1,5 часов. Необходимо настроить все установи на термостате и установить таймер для оповещения, о том, что термостат набрал необходимую температуру.
4. Подключаем электрическую плитку (8) к сети через трансформатор для поддержания одинаковой температуры для проведения опыта, температура для нагрева у плитки тоже 70 ^{0}C, измеряем температуру с помощью термометра.
5. В двухгорлую колбу (7) наливаем осушенный оксидом кальция (CaO)

спирт (C_2H_5OH), предварительно пропущенный через фильтр.

6. Соединяем газометр (2) и двухгорлую колбу (7) с помощью капилляра (6), так газ будет пропускаться через спирт и подниматься вверх, проходя через холодильник (9) с катализатором. Что бы подать газ в колбу на газометре необходимо открыть краны (3) (4), и контролировать поток газа через кран (5).

7. Также необходимо устроить вакуум в системе, для этого мы соединяем двухгорлую колбу (14) с газометром (16) и на газометре открываем краны (15) (18). В двухгорлую колбу (14) собирается полученный эфир, которые охлаждаются в холодильнике (13), а газы, которые не прореагировали, будут собираться в газометре (16).

8. Во время проведения опыта необходимо следить за температурой в верхней части холодильника с катализатором, для этого там установлен термометр (11). Это важно, ведь если не будет хватать температуры, пары газа и спирта будут конденсироваться раньше нужного и просто не дойдут до холодильника (13).

9. Эксперимент проводился при 5 разных температурах 50, 60, 70 , 80 и 90 ^{0}C. Далее для химического анализа полученные продукты реакции отправляются на проверку на хроматографе «Agilent 6890N». Отбор пробы осуществлялся с помощью шприца, и объем пробы составлял 0,5 мл.

10. Установка (рисунок 3) полностью разбирается, моется, сушится, достается использованный катализатор и отправляется на ИК-спектроскопию. Взвешиваем катализатор объемом 10 мл и загружаем в реактор (холодильник) (9) для проведения опыта еще с двумя температурами 50 ^{0}C и 60 ^{0}C. Меняем использованный спирт на новый, получаем газ для нового опыта.

11. Полученные продукты также отправляем для химического анализа на хроматографе «Agilent 6890N».

12. После полученных результатов проверяем влияние полученной композиции, состоящей в основном из этилового спирта и синтезированного ЭТБЭ, на октановое число бензина.

2.5 Методика определения октанового числа автомобильных бензинов

Для изучения определения октанового числа автомобильных бензинов был использован следующий анализатор (рисунок 3):

1-имитатор; 2- панель управления.

Рисунок 3 – Анализатор качества нефтепродуктов SHATOX SX-300

1. Устанавливаем батареи в анализатор, включаем питание, устанавливаем необходимый режим для работы.
2. С помощью стакана объемом 75-100 мл, заливаем в датчик анализатора образец исследуемого бензина. Производим запись показания октанового числа бензина.
3. Сливаем данный образец в стакан, протираем датчик чистой бумагой для удаления остатков бензина.
4. Добавляем полученный при проведении опыта этил-трет-бутиловый эфир к бензину. Заливаем данный бензин в датчик анализатора и измеряем октановое число бензина вместе с ЭТБЭ. Полученный результат записываем для сравнения.
5. После определения октанового числа содержимое сливаем в стакан, датчик анализатора промываем чистым бензином и вытираем фильтровальной бумагой.

3 Обсуждение результатов

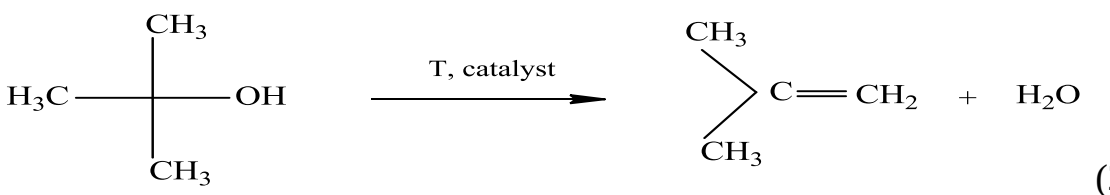
Как видно из приведенного литературного анализа повышение детонационной стойкости бензинов путем добавления октанповышающих добавок является более выгодным, чем облагораживание бензинов дополнительными методами переработки, таких как термический и каталитический крекинг. В настоящее время особое значение приобретают кислородсодержащие соединения – спирты и эфиры. Однако спирты обладают высокой гидрофильностью и невысокими противоизносными свойствами. Простые эфиры, в частности, ЭТБЭ, не обладают подобными недостатками и широко применяются в качестве октанповышающих добавок. В настоящее время ЭТБЭ можно получить двумя способами. Первый способ – прямое получение ЭТБЭ одновременным использованием двух спиртов (этилового и изобутилового). Второй способ проходит в две стадии: 1 - получение изобутилена дегидратацией изобутилового спирта, 2 – взаимодействие этилового спирта с изобутиленом с образованием целевого эфира.

В настоящей работе был выбран второй метод получения этил-трет-бутилового эфира, позволяющий получить целевой продукт с высоким выходом.

3.1 Дегидратация изобутилового спирта в изобутилен

Изобутилен получали путем каталитической дегидратации изобутилового спирта.

Реакция дегидратации изобутилового спирта представлена следующей схемой:



(2)

изобутиловый спирт изобутилен вода

Был изучен состав и процентное содержание различных углеводородов в продуктах реакции. Результаты исследования представлены на (рисунке 4), на котором показано процентное содержание изобутилена в газометре.

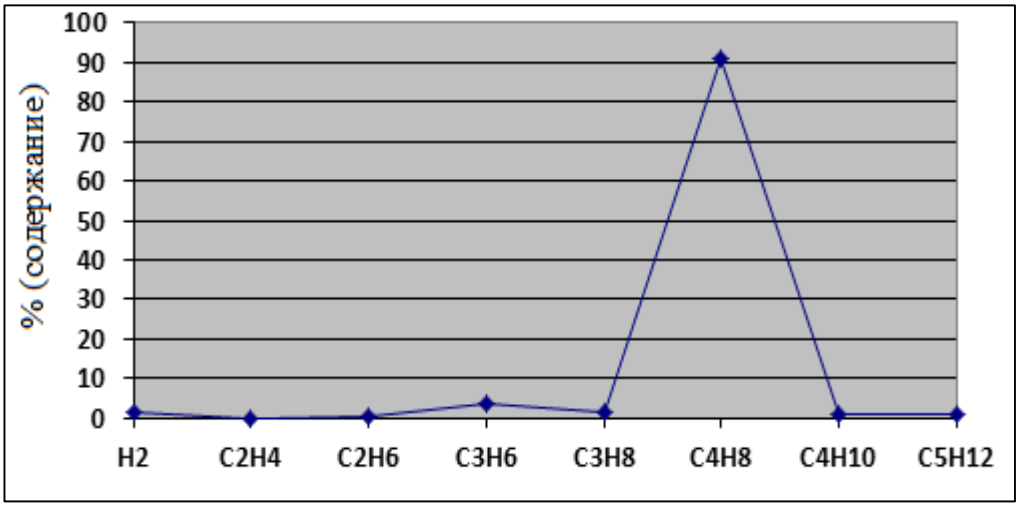
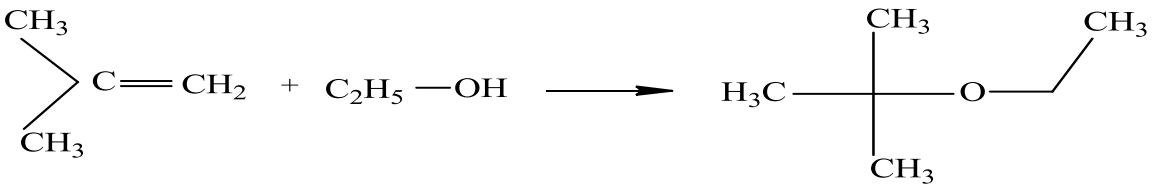


Рисунок 4 – Состав газа, полученного дегидратацией изобутилового спирта

Как видно из (рисунка 4) видно, реакция дегидратации изобутилового спирта над катализатором Al_2O_3 при температуре 380 °С приводит к получению основного продукта-изобутилена, с достаточно высоким выходом в 91%. Наряду с изобутиленом было получено небольшое количество побочных продуктов крекинга изобутилового спирта. Полученный изобутилен был использован для получения этил-трет-бутилового эфира.

3.2 Получение этил-трет-бутилового эфира

Этил-трет-бутиловый эфир является кислородсодержащей присадкой на основе биоэтанола к автомобильным бензинам. Образование ЭТБЭ происходит в результате взаимодействия этилового спирта с изобутиленом. Уравнение реакции показано на следующей схеме:



(3)

Реакцию проводили при варьировании температуры от 50 до 90 °С. После чего полученная композиция была отправлена на хроматографический анализ для определения состава полученных веществ (рисунок 5).

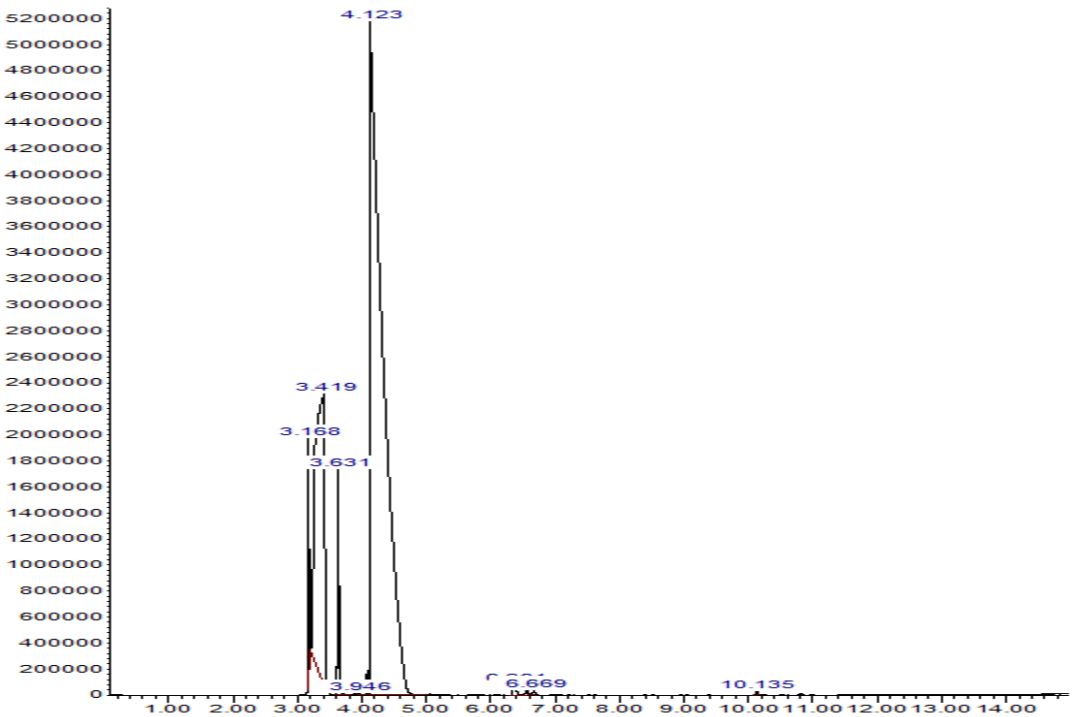


Рисунок 5 - Хроматограмма катализата, полученного при Т= 70 ^{0}С

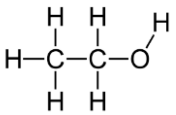
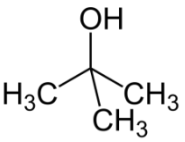
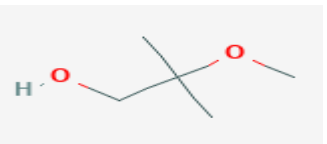
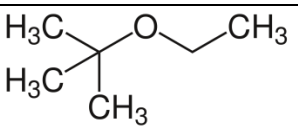
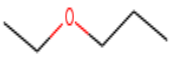
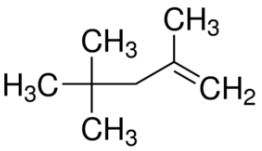
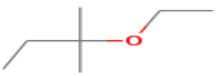
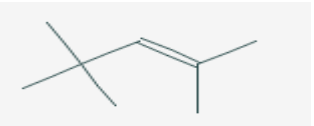
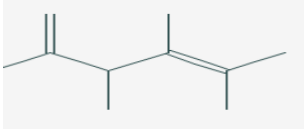
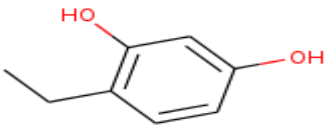
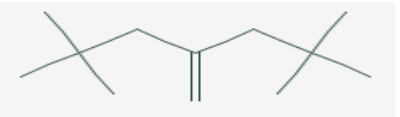
Хроматографический анализ катализата показал, что основным продуктом реакции является этил-трет-бутиловый эфир (пик 4.123) в полученной смеси присутствуют побочные продукты. По данному исследованию кислородсодержащая присадка содержит в себе изобутилен (пика 3,168), этиловый спирт (пика 3,419), метил-этиловый спирт (пика 3,631), Propane, 2-methoxy-2-methyl- (пика 3,946), этил-трет-бутиловый эфир (пика 4.123) , этилпропиловый эфир (пика 6.361), 2-Pentene, 2,4,4-trimethyl- (пика 6.669), 1,4-Hexadiene, 2,3,4,5-tetramethyl- (пика 10.135).

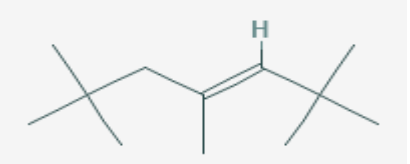
Это можно объяснить тем, что и в составе изобутилена также имелись побочные продукты, которые могли вступить в реакцию с биоэтанолом и привести к выходу этих побочных продуктов. Для удобства и детального рассмотрения в (таблице 2) были приведены все побочные продукты, которые получились в результате алкилирования этилового спирта изобутиленом. Как видно из таблицы более тяжелые и разветвленные соединения получаются при повышении температуры реакции до 90 °С.

Таблица 2 – Продукты алкилирования этилового эфира изобутиленом при различных температурах на катализаторе Purolite CT 275

		Температура, ^{o}С		
Структура	Вещество	50	70	90
	пропен	0.1	-	-
$CH_2{=}C(CH_3)-CH_3$	изобутилен	7.7	2.37	1.62

Продолжение таблицы 2

	Ethyl alcohol – этиловый спирт	73.97	21.63	59.22
	2-Propanol, 2-methyl- – метил-этиловый спирт	7.99	2.57	1.33
	Propane, 2-methoxy-2-methyl-	-	0.04	-
	Propane, 2-ethoxy-2-methyl-", - ЭТБЭ	10.09	72.88	32.39
	Propane, 1-ethoxy-", этилпропиловый эфир	0.12	-	-
	1-Pentene, 2,4,4-trimethyl-	-	0.25	2.36
	Butane, 2-ethoxy-2-methyl-	-	0.12	-
	2-Pentene, 2,4,4-trimethyl-	-	0.08	0.85
	1,4-Hexadiene, 2,3,4,5-tetramethyl-	-	0.05	-
	1,3-Benzenediol, 4-ethyl-	-	-	1.30
	Heptane, 2,2,6,6-tetramethyl-4-methylene-	-	-	1.12

	3-Heptene, 2,2,4,6,6-pentamethyl-	-	-	0.19

С целью определения оптимальной температуры синтеза нами было исследовано влияние температуры на выход ЭТБЭ. Результаты исследования представлены на (рисунке 6).

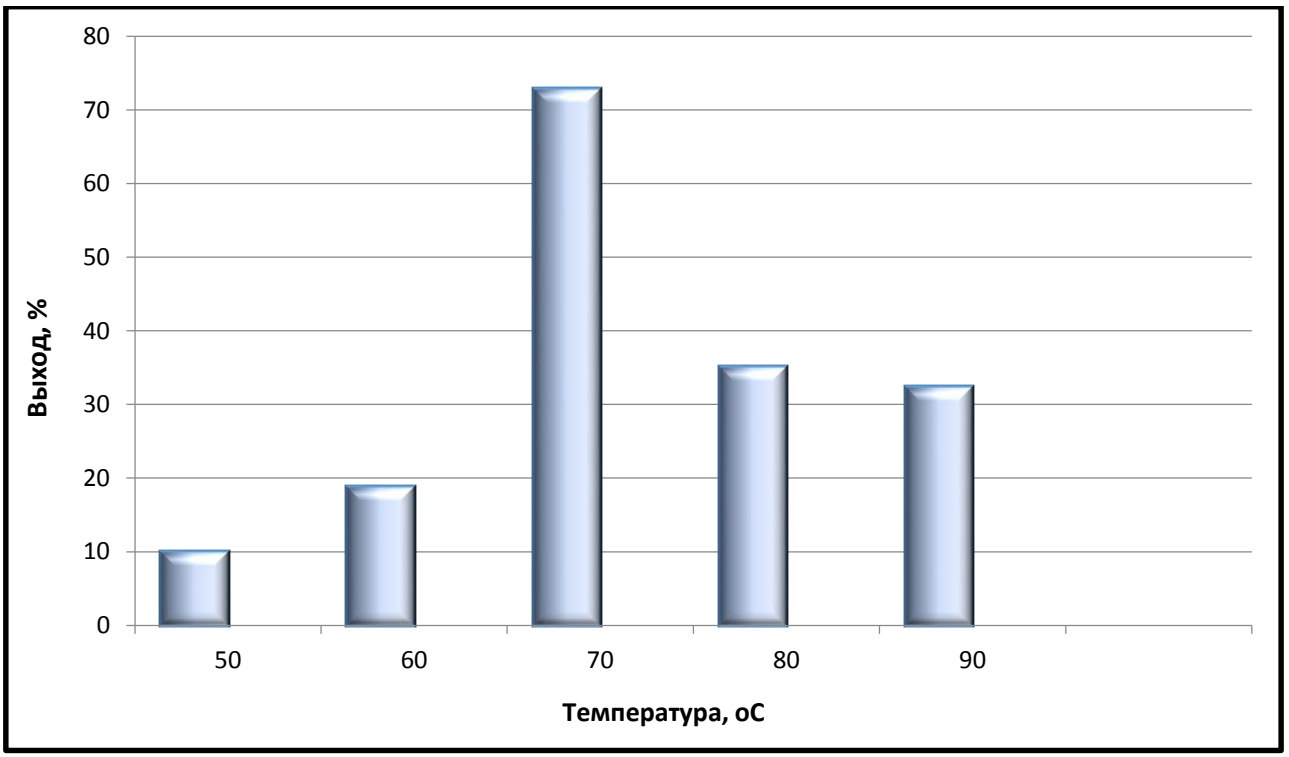


Рисунок 6 – Зависимость выхода ЭТБЭ от различной температуры реакции

На (рисунке 6) представлена зависимость выхода ЭТБЭ от различной температуры реакции. В результате исследования была установлена оптимальная температура получения ЭТБЭ – 70 °С, при которой был получен максимальный выход целевого продукта, составляющий около 73 %. Так как температура кипения ЭТБЭ составляет 73 °С, то можно сделать вывод, что температура в системе была стабильной и пары спирта с изобутиленом достаточно хорошо контактировали с катализатором, что в конечном итоге и повлияло на выход этил-трет-бутилового эфира.

Необходимо отметить, что самый низкий выход ЭТБЭ наблюдается при температуре 50 °С – 10%, это объясняется тем, что пары спирта и газа не успевали доходить до холодильника, а начинали конденсироваться еще при контакте с катализатором . При дальнейшем повышении температуры 80 °С и 90 °С наблюдается уменьшение выхода ЭТБЭ до 35% и 32%,это происходит за счет более низкого времени контакта с катализатором.

Таким образом, можно сделать вывод, что поддержание необходимой температуры и стабильного контакта паров с катализатором является важным фактором для достижения высокого выхода ЭТБЭ.

Было проведено исследование влияния объема катализатора в системе на выход этил-трет-бутилового эфира. Результаты анализа представлены в (таблице 3).

Таблица 3 – Состав катализатов взаимодействия этилового спирта и изобутилена при различном объеме катализатора Purolite CT275

Объем катализатора, мл	Температура, ^{0}C	Соединения, %			
		1-пропен,2-метил-	Этиловый спирт	2-пропанол-2метил-	**ЭТБЭ**
7	60	7,71	73,97	8,00	**10,09**
	70	2,37	21,64	2,58	**72,88**
	80	0,74	58,7	5,34	**35,09**
	90	1,62	59,23	1,33	**32,39**
10	60	6,88	59,85	8,79	**23,7**
	70	2,68	68,73	12,25	**75,83**
	80	2,04	52,15	6,93	**38,56**
	90	2,35	60,05	3,22	**34,23**

Из (таблицы 3) видно, что при сравнении двух объемов катализатора 7 и 10 мл, отмечается повышение выхода этил-трет-бутилового эфира. Так при объеме 7 мл выход ЭТБЭ составлял 10 %, 72,88%, 35% и 32%, а при объеме в 10 мл выход ЭТБЭ уже составляет 24%, 75,83%, 38% и 34%.

Отсюда следует, что при увеличении объема катализатора в системе максимальный выход ЭТБЭ при объеме 10 мл составляет 76%. Это объясняется тем, что пары биоэтанола и изобутилена достаточно долго могли контактировать с катализатором. Так было установлено, что для максимального выхода этил-трет-бутилового эфира оптимальным объемом при температуре 70 ^{0}C является 10 мл.

Для более подробного анализа было проведено сравнение между промышленным катализатором Purolite CT-275 и катализатором приготовленном в лаборатории. Данные результатов анализа показаны на (рисунке 7).

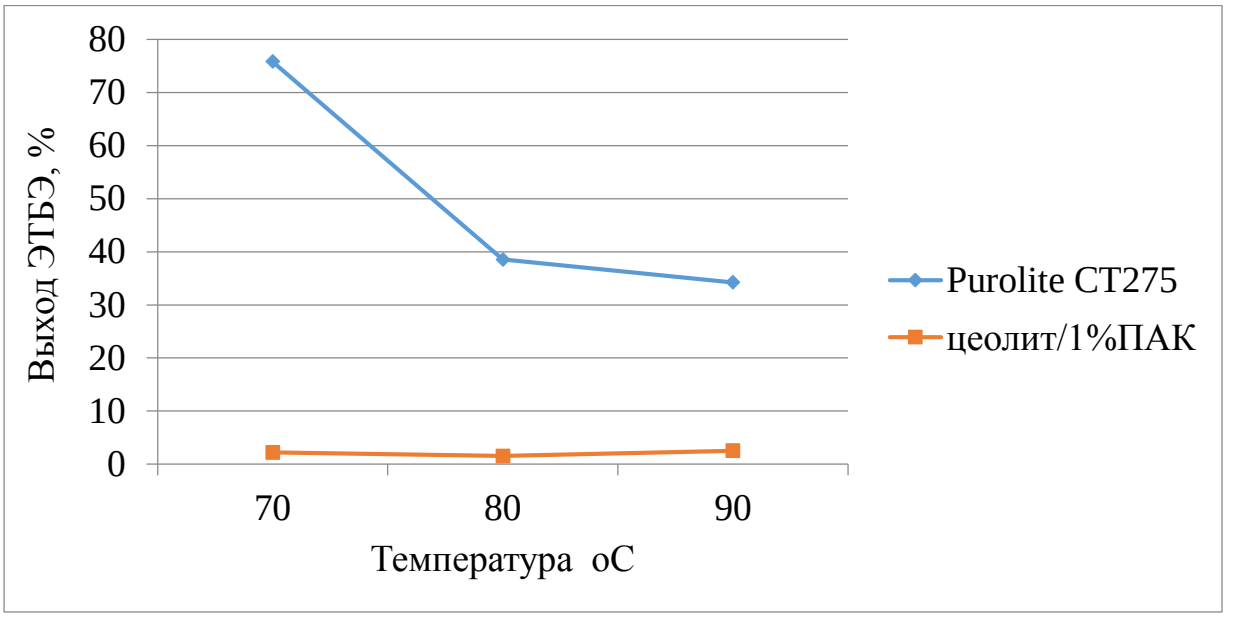


Рисунок 7 - Зависимость выхода ЭТБЭ от температуры на катализаторах Purolite CT275 (1) и цеолит/1 % ПАК (объем катализатора – 10 мл)

На (рисунке 7) видно, что выход этил-трет-бутилового эфира на цеолитном катализаторе не превышает и 5 %, в то время как синтезированный катализатор Purolite CT-275 увеличивает выход ЭТБЭ до 76 %. Отсюда следует, что использование промышленного катализатора Purolite CT-275 является выгодном в технологическом и экономическом плане.

3.3 Исследование катализатора Purolite CT275 с помощью ИК – спектроскопии

Анализ катализатора до и после использования осуществляется с помощью ИК-спектроскопии. ИК спектроскопический анализ исходного и использованного промышленного катализаторов Purolite CT-275 проводили на ИК спектрометре «Nicolet 5700» Корпорации «Thermo Electron Corporation» (США).

Анализ ИК-спектра исходного катализатора Purolite CT275, а также соотнесение характерных частот подтвердило, что частота 3445.4 – относится либо к многочисленным С-Н-группам или влаге… Катализатор гигроскопичный и быстро хватает влагу, что видно по изменению цвета образца; 2929.8 – -CH_2- группы; 1641.8 – ароматическое соединение; 1185.8, 680.9, 617.1– монозамещенное ароматическое соединение; 1037.2; 834.9 – 1,4-дизамещенное ароматическое соединение.

На (рисунке 8) и (рисунке 9) показаны ИК-спектры катализатора Purolite CT275 до работы и после работы.

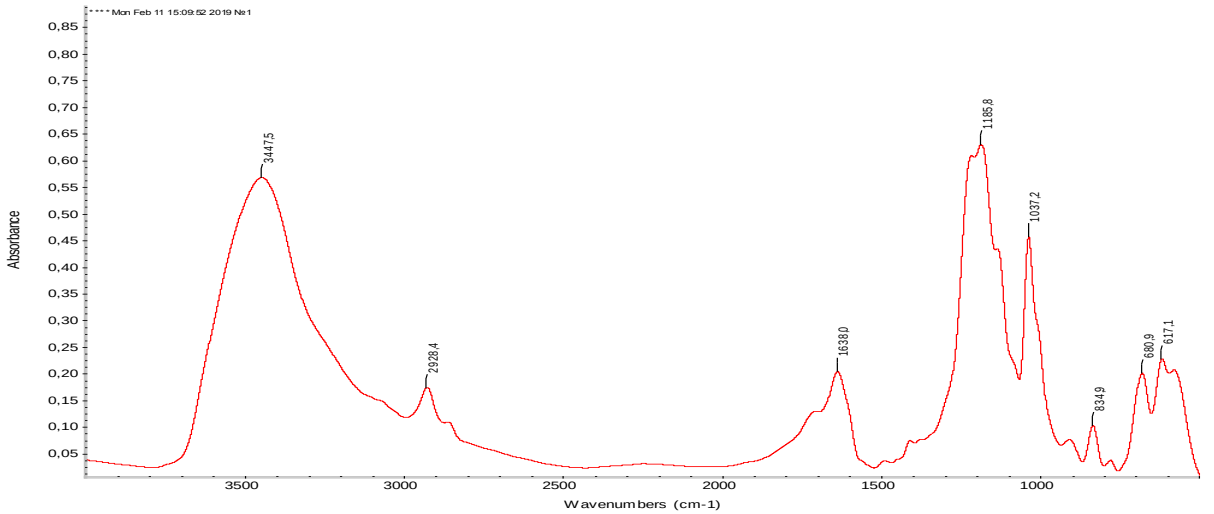


Рисунок 8 – ИК спектры исходного катализатора Purolite CT275

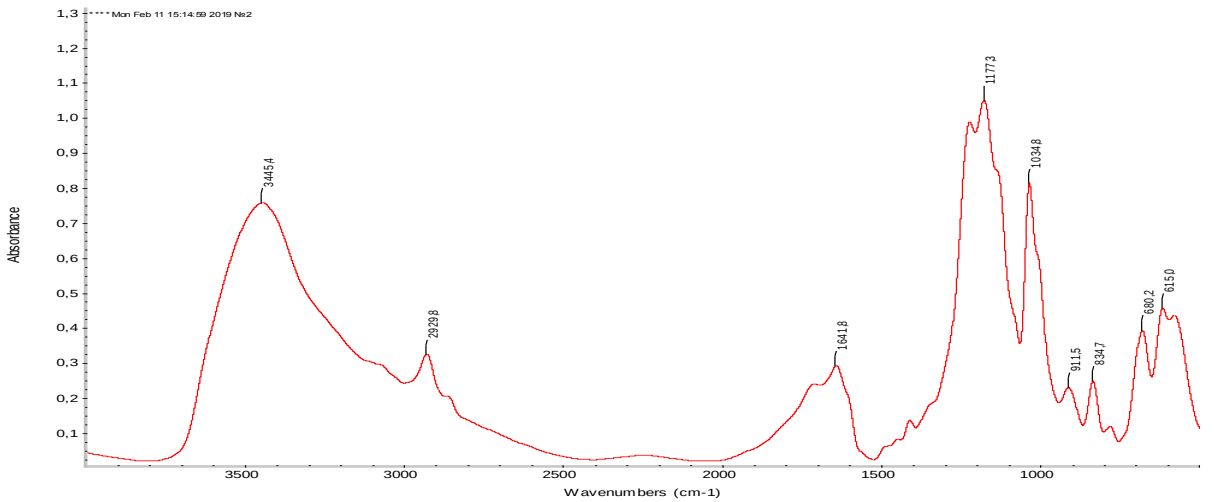


Рисунок 9 – ИК спектры катализатора Purolite CT275 после работы

Как видно из приведенных спектров катализатор до и после работы не изменяет своих свойств. Это происходит из-за того что Purolite CT275 является стабильным, макропористым полистирольным полимером, сшитым дивинилбензолом. Это говорит о том, что данный катализатор не требует регенерации и его можно использовать n-количество раз, это и показывает, что его использование является экономичным и технологически выгодным.

3.4 Действие этил-трет-бутилового эфира на октановое число бензина

Было исследовано влияние этил-трет-бутилового эфира на октановое число бензина. Первоначально были сделаны искусственные смеси бензина марки АИ-92 и кислородсодержащей присадки (1,67 %). Кислородсодержащая

присадка состояла из этилового спирта и ЭТБЭ. Результаты представлены в (таблице 4), где

1. RON - Research Octane Number (исследовательский метод)
2. MON - Motor Octane Number (моторный метод)
3. AKI - Anti-Knock Index (антидетонационный коэффициент)

Таблица 4 – Октановые числа смеси бензина АИ-92 и кислородсодержащей присадки (конц. 1,67 %), полученных при различных температурах на Purolite CT275

Температура	RON	MON	**AKI**
АИ-92	84,8	79,9	**82,3**
50 °C	96,3	86,3	**91,3**
60 °C	96,4	86,5	**91,4**
70 °C	96,6	86,7	**91,6**
80 °C	96,4	86,5	**91,4**
90 °C	96,2	86,2	**91,3**

Из (таблицы 4) видно, что полученная композиция повышает октановое число бензина во всех исследованных температурных интервалах. Наибольшее октановое число 91,6 наблюдается при температуре 70 ^{0}C, так как именно при этой температуре наблюдался максимальный выход ЭТБЭ, а именно 73%.

Далее было изучено влияние концентрации кислородсодержащей присадки на октановое число бензина АИ-92. Результаты анализа показаны на (рисунке 10).

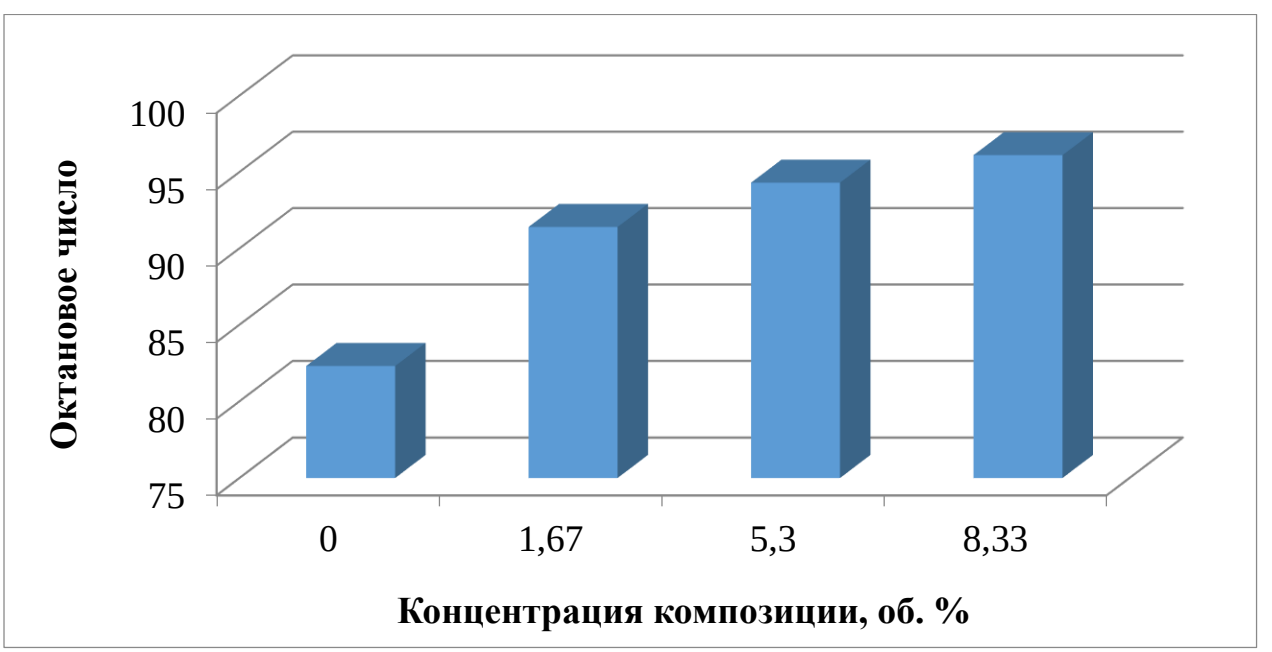


Рисунок 10 – Зависимость октанового числа смеси бензина АИ-92 и кислородсодержащей присадки, полученной на Purolite CT275 при 80 °C от объемной концентрации

Из (рисунка 10) мы видим, что полученная кислородсодержащая присадка значительно повышает октановое число бензина. На первом столбце показано октановое число чистого бензина АИ-92, и далее видно, что даже небольшое количество кислородсодержащей присадки (1,67 %) в бензине достаточно сильно влияет на октановое число, способствуя увеличению его значения с 82,3 до 91,4. Добавление к бензину 8,33 % кислородсодержащей присадки приводит к росту октанового числа до 96,1. Отсюда следует, что чем больше концентрация кислородсодержащей присадки в бензине, тем выше октановое число. А чем выше октановое число, тем эффективнее и стабильнее работа двигателя. Это способствует минимизации токсичности выхлопных газов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения экспериментов в рамках настоящей дипломной работы были получены следующие результаты:

1. Исследован синтез этил-трет-бутилового эфира взаимодействием биоэтанола с изобутиленом на полимерном катализаторе Purolite CT275.
2. Изучено влияние температуры реакции на выход ЭТБЭ, установлена оптимальная температура для получения этил-трет-бутилового эфира. Так, при температуре 70-80 °С выход ЭТБЭ достигал 72,88-75,83% и 35,09-38,56 %, соответственно.
3. Исследован катализатор на ИК-спектроскопии, это показывает, что катализатор Purolite CT275 является стабильным катализатором не изменяющий своих свойств до и после работы.
4. Изучено влияние кислородсодержащей присадки на октановое число бензина, где добавление 8,33 % синтезированной присадки к бензину АИ-92 приводит к росту октанового числа с 82,3 до 96,1. Использование кислородсодержащей присадки сокращается расход нефти на производство товарного бензина, это говорит о хорошей оценке по технико-технологической и экономической эффективности использования этил-трет-бутилового эфира как присадки к бензину.

Таким образом, разработан способ получения эффективной кислородсодержащей экологичной присадки для повышения детонационной стойкости низкооктановых бензинов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Список книг и монографий

1. Данилов А.М. Применение присадок в топливах для автомобилей: Справ. изд. – М.: Химия. - 2000 г. – 232 с.

3. Капустин В.М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. – М.: КолосС. - 2008 г. – 232 с.

4. Сваровская Н.А., Винокуров В.А., Колесников И.М. Представление о структуре нефтяных систем. – М.: «Нефть и газ». – 2006 г. – 71 с.

5. Бобров Н.Н., Воропай П.И. Применение топлив и смазочных материалов. – М.: Недра. - 1968. – 488 с.

6. Лосикова Б.В.. Нефтепродукты. Свойства, качество, применение. – М.: Химия. – 1966 г. – 776 с.

8. Кулиев А. М.. Химия и технология присадок к маслам и топливам. - М.: Химия. – 1985 г. – 312 с.

9. Бобров Н.Н., Воропай П.И. Применение топлив и смазочных материалов. – М.: Недра. – 1968 г. – 488 с.

10. Тертерян Р.А.. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. – М.: Химия. – 1990 г. – 238 с.

11. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Издательство «Техника». ООО «ТУМАГРУПП». – 2001 г. – 384 с.

12. Саблина З.А., Гуреев А.А. Присадки к моторным топливам. М.: Химия. – 1977 г. - 256 с.

13. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник/И.Г.Анисимов, К.М. Бадыштова, С.А. Бнатов и др.; Под редакцией В.М. Школьникова. – Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: Издательский центр «Техинформ». – 1999 г. – 596 с.

15. Гутаревич, Ю. Ф. Екологія та автомобільний транспорт [Текст] / Ю. Ф. Гутаревич, Д. В. Зеркалов та ін. — Київ : Арісте. – 2006 г. — 292 с.

16. VI науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», Львів, 25—28 квітня 2012 р. [Текст] : зб. тез доп. / Нац. ун-т «Львів. політехніка», Укр. нафтогаз. акад. — Л. : Вид-во Львів. Політехніки. – 2012 г. — 278 с. — ISBN 978-617-607-226-3.

18. Кери, Ф. Реакции и синтезы / Авторы: Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. — Кн. 2. — М. : Химия. – 1981 г. — 456 с.

22. Кулиев, А. Н. Химия и технология присадок к маслам и допливам [Текст] / А. Н. Кулиев. — Л.: Химия. – 1985 г. — 312 с.

24. Энтелис, С. Г. Кинетика реакций в жидкой фазе [Текст] / С. Г. Энтелис, Р. П. Тигер. — М. : Химия. – 1973 г. — 416 с.

26. Гуреев А.А.. Применение автомобильных бензинов. – М.: Химия. - 1972. – 361 с.

29. Данилов А.М. Применение присадок в топливах. М.: Мир. – 2005 г. - 288 с.

37. Забрянский Е.И., Зарубин А.П. Детонационная стойкость и воспламеняемость моторных топлив. М.: Химия. – 1974 г. - 189-192 с.

44. Вальехо Мальдонадо П.Р. Энергосберегающие технологии и альтернативная энергетика: Учебное пособие для ВУЗов. М.: Изд-во РУДН. – 2008 г. - 204 с.

45. Гусаков С.В. Перспективы применения в дизелях альтернативных топлив из возобновляемых источников: Учебное пособие для ВУЗов. М.: РУДН. – 2008 г. - 318 с.

47. Льотко В., Луканин В.Н., Хачиян А.С. Применение альтернативных топлив в двигателях внутреннего сгорания. М.: Изд-во МАДИ (ТУ). – 2000 г. - 311 с.

48. Этиловый спирт в моторном топливе / В.П. Баранник [и др.] / Под ред. В.В. Макарова. М.: ООО «РАУ-Университет». – 2005 г. - 184 с.

50. Попель О.С., Фортов В.Е. Возобновляемая энергетика в современном мире. М.: Издательский дом МЭИ. – 2015 г. - 450 с.

55. Hong Yuan. ETBE as an additive in gasoline: advantages and disadvantages. Master of Science Thesis, Environmental Science Programme. Norrkцping, Sweden. – 2006 г. – 40 p.

56. Hamid H., Ali M. A. Handbook of MTBE and Other Gasoline Oxygenates.– Boca Raton, USA: CRC Press, 2004.– 381 p.

57. Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И., Сороко В.Е. Технология катализаторов. Под ред.проф. И.П. Мухленова. – Изд.2-е, перераб. –Л.:Химия. – 1979 г. – 328 с.

61. Parra D., Izquierdo J.F., Cunill F. // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. Vol. 37. P. 3575.

Список периодических изданий

2. Свиридова Е.В., Киргина М.В.. Исследование влияния присадок и добавок на октановое число бензина// Проблемы геологии и освоения недр. -Т. - 2013 г. С. 144-146.

7. Махмудов М. Ж., Хайитов Р. Р., Нарметова Г. Р. Современные требования к моторным топливам // Молодой ученый. — 2014. — №21. — С. 179-181.

14. Т.Н. Веретенникова, Т.Н. Митусова, Б.А. Энглин, Н.М.Прибыткова. Седиментационная устойчивость среднедистиллятных топлив с депрессорными присадками// Химия и технология топлив и масел. – 1988 г. - № 9. С. 29 – 31.

17. Базаров, Б. И. Комбинированные топливные композиции и охрана окружающей среды [Текст] / Б. И. Базаров, М. А. Сафаев, К. Таджиев, М. М. Сафаев, М. Таджиев, А. Н. Мусаев // Экологический вестник. — 2008. — № 7. — С. 62—69.

19. Бурмистр, М. В. Современное состояние и основные тенденции развития перспективных ионных жидкостей [Текст] / М. В. Бурмистр, О. С. Свердликовская, О. М. Бурмистр, О. А. Феденко // Вестник Удмурдского университета. Физика, химия. — 2012. — Вып. 1. — С. 55—68.

20. Chervakov, O. V. Ionic liquids for promising ion-conducting polymer materials of electrochemical devices [Текст] / O. V. Chervakov, M. V. Burmistr, O. S. Sverdlikovs'ka, V. H. Shapka // Полимерний журнал. — 2008. — Т. 30, № 1. — С. 5—13.

21. Игнатьев, Н. В. Новые перспективные ионные жидкости [Текст] / Н. В. Игнатьев, У. Вельц-Бирман, Х. Вильнер // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). — 2004. — Т. XLVIII, № 6. — С. 36—39.

23. Плетнёв, М. Ю. Неионогенные поверхностно-активные вещества (обзор) [Текст] / М. Ю. Плетнёв // Химическая промышленность. — М., 2000. — С. 44—55.

25. Кадирбеков К.А. Разработка и испытание октанповышающих и моющих присадок для нефтепродуктов/ отчет// НИИ химических наук. - 2011 г. – 26 с.

27. Емельянов В.Е., Крылов И.Ф. Оксигенаты – высокооктановые компоненты автомобильных бензинов: Лекция 4 // Мир нефтепродуктов. – 2005. – № 1. – С. 46–47

28. Карпунина А.О., Столоногова Т.И., Самойлов В.О., Чернышева Е.А., Капустин В.М. Исследование влияния кислородсодержащих добавок различного состава на физико-химические свойства бензиновых фракций. РГУ нефти и газа имени И,М.Губкина, ИНХС РАН. С. 246.

33. Ал-Хаддад Амир Т. Джасим, Киселёва-Логинова Е. В., Ижак А. В., Исак А. Д.,Попов Е. В. Новая добавка к автомобильным бензинам. Технологический аудит и резервы производства — № 6/2(14), 2013.

38. Evans, T. W., Edlund, K. R. Tertiary Alkyl Ethers. Preparation and Properties. / T. W. Evans, K. R. Edlund // Ind. Eng. Chem. – 1936. – No. 10. – P. 1186.

43. Аблаев А.Р. Биотопливо в мире и в России // Экологический вестник России. 2007. № 6. С. 8-15.

46. Кавтарадзе З.Р., Кавтарадзе Р.З. Перспективы применения поршневых двигателей на альтернативных моторных топливах // Транспорт на альтернативном топливе. 2009. № 6. С. 59-65.

49. Alcohols in Diesel Engines: A Review // Automotive Engineering. 1984. Vol. 92. № 6. P. 40-44.

51. Фортов В.Е., Попель О.С. Состояние развития возобновляемых источников энергии в мире и в России // Теплоэнергетика. 2014. № 6. С. 4-13.

52. Дугин Г.С. Применение биоэтанольного топлива на автотранспорте // Транспорт на альтернативном топливе. 2010. № 5. С. 48-51.

53. Латыпова Ф. Н., Вильданов Ф. Ш., Чанышев Р. Р., Николаева С. В./ Баш. хим. ж.– 2011.– Т. 18, №2.– С.128.

54. Лю Синьчжоу. Разработка высокооктановых кислородсодержащих топливных композиций. Автореф. дисс…. канд.техн.н.– Уфа, 2004.– 24с.

58. Печчи Д. и Флорис Т. Метил-трет-бутиловый эфир - высокооктановый компонент бензина. Переработка углеводородов, 1997, 12, с.31-35.

62. Власенко Н.В., Кочкин Ю.Н., Швец А.В., Касьян Н.В. Цеолиты структуры бета — перспективные катализаторы синтеза этил-трет-бутилового эфира// Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. – 2008.- №1. С 27-32.

66. Tau L.M., Davis B.H. // Appl. Catal. A 1989. Vol. 53, № 2-3. P. 563.

67. Kogelbauer A., Nikolopoulos A. A., Goodwin J. G., Marcelin G. // J. Catal. 1995. Vol. 152, № 1. P. 122.

68. Nikolopoulos A.A., Kogelbauer A., Goodwin Jr. J.G., Marcelin G. // J. Catal. 1996. Vol. 158, № 1. P. 76.

69. Simon-Masseron A., Marques J.P., Lopes J.M. et al. // Appl. Catal. A 2007. Vol. 316. P.72.

70. Bellusi G., Pazzuconi G., Perego C. et al. // J. Catal. 1995. Vol. 157. P. 227.

71. Ratnasamy P., Bhat T.N., Pokyrial S.K. // J. Catal. 1989. Vol. 119. P. 65.

72. Wang I., Tsai T.C., Huang S.T. // Ind. Eng. Chem. Res. 1990. Vol. 29, № 10. P. 2005.

73. Ferino I., Monaci R., Rombi E. et al. // Appl. Catal. A 1999. Vol. 183. P. 303.

74. Prohdhan A.R., Rao B.S. // Appl. Catal. A 1993. Vol. 106. P. 143.

75. Camiloti A.M., Jahn S.L., Velasco N.D. et al. // Appl. Catal. A 1999. Vol. 182. P. 107.

77. Кадирбеков К.А. Исследование рынка этанола/отчет//НИИ химических наук. -2016 г. – 19 с.

Список патентов

30. Пат. 2260034 Российская федерация. Добавка к автомобильному бензину/ Емельянов В.Е., Капустин В.М., Карпов С.А., Рассказчикова Т.В., Утробин А.Н., Подобрянский О.С., Утробин Н.П., Митин Н.А.; опубл. 2005.

31. Пат. 2276683 Российская федерация. Многофункциональная добавка к автомобильному бензину. Емельянов В.Е., Капустин В.М., Карпов С.А., Рассказчикова Т.В., Утробин А.Н., Подобрянский О.С., Утробин Н.П., Митин Н.А.; опубл. 2009. Бюл. №3.

32. Патент США 3822119, кл. 44-14.01.2019 Кислородсодержащая добавка к автомобильным бензинам и способ ее приготовления http://www.findpatent.ru/patent/233/2337943.html 3/7.

34. Пат. 2205202 Российская федерация. Добавка к бензину и топливная композиция. Костюченко В.П., Бейлисон Е.А., Кузьмин В.Н., Емельянов В.Е., Никитина Е.А., Симоненко Л.С.; опубл. 2003.

35. Пат. 2260033 Российская федерация. Присадка к автомобильному бензину. Андрианов О.В., Рассказчикова Т.В., Капустин В.М., Царёв А.В., Карпов С.А.; опубл. 2005.

36. Пат. 2139914 Российская федерация. Беззольная высокооктановая добавка к автомобильным бензинам. Якунин В.А., Старовойтов М.К., Юхнев В.А., Батрин Ю.Д., Суханов С.В., Симоненко Л.С., Климова Т.А., Мелик-Ахназаров Талят Хосров Оглы, Емельянов В.Е.; опубл. 2010.

39. Пат. № 4296263 США, МКИ C07C27/12. Tertiary Butyl Alcohol / Worrell G. R. – № 188653. Заявл. 19.09.80. Опубл. 20.10.81. // Промышленный органический синтез. – 1982. – № 24. – С. 21.

40. Пат. 620436 США, МКИ[7] C07D307/89. Osmium Catalyzed Organic Hydroperoxide Hydroxylation of Olefinic Compaunds / M. Ming, N. Sheng, A. Walter. – № 4049724. Заявл. 07.10.1975. Опубл. 20.09.1977 // Промышленный органический синтез. – 1978. – № 19. – С. 21.

41. Пат. 98106629/04 Российская Федерация, МКИ C07C41/09, C07C43/04. Способ получения простых эфиров из спиртов / Р. Патрини, М. Маркьона – № 2182900. Опубликовано 27.05.2002.

42.Пат. 5444168. C07C 41/09 (20060101); C07C 41/00 (20060101); C07C 041/09. Process for the production of symmetrical ethers from secondary alcohols / S. Brown, H. Stephen. Заявлено 16.05.1994. Опубликовано 22.08.1995.

59. Пат. 2211388 Российская Федерация. Способ получения метил-трет-бутилового эфира/ Щербань Г.Т., Ли В.А., Никитин В.М., Магсумов И.А., Шеретов В.Ф., Жаворонков А.П., Малов Е.А. Опубл. 2003.

60. Пат. 2076093 Российская Федерация. Способ получения алкил-трет-алкиловых эфиров/ Павлов С.Ю., Горшков В.А., Чуркин В.Н., Котельников Г.Р., Патанов В.А., Андреев В.А. Опубл.1997.

63. Пат. 5527970 (США). Synthesis of ethyl t-butyl ether from t-butanol in one step using acid catalysts / R.J. Hwan, J.F. Knifton, B.L. Benac. 1996.

64. Пат. 5248836 (США). Process for the preparation of ETBE / A. Bakshi, E.M. Jones, B.A. Strain. 1993.

65. Пат. 2481269 (Франция). Ethers by reaction of olefins with alcohols / A. Convers, B. Torck, J.P. Euzen, P. Amigues. 1981.

Список ссылок в интернете

76. Информация о продукте Purolite CT275// Электронный доступ. http://www.ionexchangeresins.co.uk/purolite-ion-exchange-resins/catalysts/purolitea-ct275/prod_71.html. Дата посещения: 15.04.2019.