

К.х.н. Карпинец А.П.

Донецкий национальный технический университет, Украина

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АВТОМОБИЛЬНЫХ ТОПЛИВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА СУЛЬФОНОЛА НП - 3

Актуальные проблемы химмотологии на современном этапе [1]: изучение и улучшение эксплуатационно – технических и экологических свойств перспективных автомобильных топлив, экодиагностика двигателей и создание новых видов топлив, расширение сырьевой базы для их производства, поиск альтернативных заменителей традиционных энергоносителей и совершенствование методов их испытаний, комплексное решение широкого спектра проблем экологизации автомобильного транспорта.

В настоящее время тенденции развития мировой нефтеперерабатывающей промышленности (НП) нацелены преимущественно на улучшение качества моторных топлив с целью придания им свойств более высокой экологической безопасности. Рассмотрим кратко подходы к решению этой проблемы в различных регионах мира.

В США из возможных вариантов улучшения экологических характеристик автомобильных бензинов выбрали производство реформулированных топлив. Основной акцент нефтепереработчики и экологи делают также на снижении содержания серы в бензине: по данным Агентства по охране окружающей среды (EPA) [2] уменьшение концентрации серы с 330 *ppm* до 30 *ppm* (млн^{-1}) обеспечит снижение выбросов углеводородов на 20 %, CO - на 15 %, NO_x на 5%, твердых частиц на 80%. Нормативы качества дизельного топлива таковы: цетановое число (ЦЧ) не ниже 50, содержание серы – не выше 0,05% масс., а ароматических соединений не > 10% об. (для крупных НПЗ) и не > 20% об. (для

небольших заводов). Последнее способствует уменьшению количества оксидов азота в выхлопах дизельных двигателей.

В Западной Европе, где доля автобензина не превышает 25% всех производимых нефтепродуктов, проблему экологизации отрасли решают путем выпуска неэтилированных бензинов [3]. Учитывая превалирование дизтоплива в общем балансе потребления автотранспорта, к нему предъявляются довольно жесткие экологические требования. В частности, ныне действующий Европейский стандарт EN – 590 регламентирует ЦЧ = 49 (летнее топливо) и массовую долю серы 0,05% [4]. Согласно предложению комиссии ЕС эти показатели должны достигать соответственно 51 и 0,035%.

В странах с переходной экономикой (к ним относится также Россия и Украина) экономические проблемы привели в свое время к известному спаду производства в нефтепереработке и отрицательно сказались на эксплуатационных и в особенности экологических характеристиках моторных топлив [3]. Поэтому предстоит сложная задача обеспечить перспективную динамику технологической структуры НП и довести качество топлив до уровня мировых стандартов: именно на это нацелены инновационная стратегия и характер инвестирования [5].

Для Украины ситуация существенно усложняется ограниченностью собственных нефтяных ресурсов: балансовый запас нефти и газового конденсата составляет лишь 153 *млн. т.* (для сравнения в России – 19481 *млн. т.* [3]). Что же касается разработки украинского шельфа Черного и Азовского морей, где по предварительным прогнозам сосредоточено свыше 100 *млн. т.* нефти, то она требует значительных капиталовложений и представляется реальной только в отдаленной перспективе. В связи с этим в настоящее время более рациональна концепция использования имеющихся ресурсов, а именно промышленных отходов химических и нефтехимических производств.

В частности, до сих пор не реализованы возможности применения потенциального сырья для получения моторных топлив – многотоннажных отходов производства поверхностно – активных веществ (ПАВ). Это вызвано

как сложностью всего технологического цикла, в особенности стадии алкилирования, при которой наряду с целевой протекают реакции изомеризации, диспропорционирования, полимеризации и переалкилирования [6], так и отсутствием информации относительно эксплуатационно – технических и в особенности экологических показателей интермедиатов и побочных продуктов.

Цель данной работы – изучение строения, физико-химических, экологических и эксплуатационных свойств автомобильных топлив, которые выделены из отходов синтеза ПАВ сульфонола НП – 3.

Аппаратура, методика эксперимента и экомониторинга

Химико–технологический процесс синтеза сульфонола НП–3, реализованный на производственных мощностях Горловского химического завода, включает последовательные стадии алкилирования, ректификации, сульфирования и нейтрализации [7]. Алкилирование (катализатор $AlCl_3$ в виде его комплекса с аренами) осуществляется в течение 50 мин при 318 – 328 К, атмосферном давлении и мольном соотношении бензол – α – алкены $C_{10} - C_{14}$ 7 : 1.

В отделении ректификации детергентную фракцию алкилата с $T_{кин}$ 553 – 613 К отделяют от бензола и побочных продуктов и направляют в сульфуратор с SO_3 . Образовавшиеся алкилбензолсульфо кислоты нейтрализуют раствором $NaOH$, а ПАВ выделяют в виде 45 % - ной водной пасты. В колоннах блока ректификации проводят разделение (см. условия в [7]) побочных продуктов алкилирования на легкую ($T_{кин}$ 338 – 463 К) и среднюю ($T_{кин}$ 413–553 К) фракции.

Эксплуатационные параметры легкой фракции устанавливали, применяя квалификационные методы испытаний автомобильных топлив [4]. Октановое число (ОЧ) по моторному (м.м.) и исследовательскому (и.м.) методам оценивали на универсальной установке УИТ – 65. ЦЧ дизтоплив определяли на установке ИТ 9 – 3 М. Давление насыщенных паров бензинов измеряли на приборе ЛДП – 2. Концентрацию фактических смол определяли с помощью

установки ПОС – 77. Углеводородный состав и структуру компонентов топлив устанавливали по ИК -, УФ – и масс – спектрам, которые сканировали на приборах Specord – 75 IR, Specord UV – Vis и МАТ.

Мониторинг токсикантов в отработавших газах (ОГ) двигателей проводили по следующей методике. Содержание CO, NO_x и C_nH_m оценивали на газоанализаторе Bosch ETТ в соответствии с европейским испытательным циклом [8]. Концентрацию сажи устанавливали сажемером AVL 409 (фирма AVL – Bosch), а SO₂ - на универсальном газоанализаторе УГ –2. Обнаружение и количественный анализ формальдегида осуществляли методом вольтамперометрии на потенциостате П–5827М. Условия измерений: потенциал полуволны E_{1/2} = –1,59 В относительно насыщенного каломельного электрода, фоновый электролит – 0,05 М KOH + 0,1 М KCl. Для определения бенз(α)пирена в конденсате выхлопных газов ДВС проводили аналогично [9] последовательно экстракцию, хроматографическое (СНROM–4) разделение компонентов и идентификацию по масс – спектру. Концентрацию этого загрязнителя окружающей среды устанавливали методом спектрально – флуоресцентного анализа при длинах волн λ_{max(1)} = 403 нм и λ_{max(2)} = 408,5 нм.

Результаты исследования и их обсуждение

1. Физико – химические и экологические свойства бензина

Из данных таблицы 1 следует, что основные физико – химические свойства легкой фракции алкилата соответствуют требованиям ДСТУ 4063 – 2001 [4] и ее целесообразно использовать в качестве высокооктанового компонента бензина А – 95 или же после компаундирования как товарное топливо. Фракция отличается: высокой теплотой сгорания 46287 кДж/кг, равномерным распределением детонационной стойкости (K_{рдс} = 0,95), физической (потери от испарения менее 0,7%) и химической стабильностью, что обеспечивает ее длительное (свыше 5 лет) хранение. В компоненте бензина А – 95 полностью отсутствует тетраэтилсвинец, коррозионно – активные кислоты и гидроксиды, а

невысокое содержание фактических смол обуславливает незначительную склонность углеводородов к отложениям в системе питания и смесеобразования двигателя.

Таблица 1.

Основные эксплуатационные показатели легкой фракции алкилата ($T_{кин}$ 338 – 463 К) синтеза сульфонола НП – 3

Показатель	Значение	Величина для А – 95 [4]
Плотность при 293 К, $кг/м^3$, в пределах	749	725 - 780
Детонационная стойкость:		
ОЧ (и.м.), не менее	96,0	95,0
ОЧ (м.м.), не менее	86,0	85,0
Фракционный состав:		
$T_{н.к.}$, К, не ниже	338	303
$T_{10\%}$, К, не выше	345	348
$T_{50\%}$, К, не выше	368	393
$T_{90\%}$, К, не выше	411	463
$T_{к.к.}$, К, не выше	463	488
Остаток в колбе, %, не более	0,5	1,5
Остаток и потери, %, не более	1,2	4,0
Давление насыщенных паров, $кПа$, не более	38,0	79,9
Индукционный период, $мин$, не менее	2900	1200
Концентрация фактических смол, $мг/100мл$ бензина, не более	0,50	5,0
Концентрация свинца, $г/л$ бензина, не более	0	0,013
Суммарное содержание аренов, об. %, не более	37	45
Содержание бензола, об. %, не более	3,3	5,0
Массовая доля серы, %, не более	0,0007	0,015
Испытание на медной пластинке	выдерживает	выдерживает
Кислотность, $мг KOH$ на 100 $мл$ бензина, не более	0,01	3,0
Водорастворимые кислоты и щелочи	отсутствие	отсутствие
Механические примеси и вода	отсутствие	отсутствие

Однако исследуемой фракции присущи и отдельные недостатки, а именно завышенное значение температуры начала перегонки и невысокое давление насыщенных паров, которые отрицательно сказываются на ее пусковых свойствах. Для их улучшения было проведено компаундирование фракции добавками различных органических соединений и их бинарных смесей. Экспериментально установлено [10], что их эффективность возрастает в ряду: метанол, ацетон < диэтиловый, петролейный эфиры < метилформиат < технический изопентан < газовый бензин < *n* – бутан. Введение одной из добавок(об. %) (их выбор диктуется возможностями предприятия): *n* – бутан (5,5), газовый бензин (7,5), технический изопентан (10,6), метилформиат (12,3) обеспечивает соответствие всех эксплуатационно – технических параметров требованиям товарного бензина А – 95.

При анализе результатов таблицы 2 обнаруживается определенная корреляция состава и свойств бензина и экологической агрессивности вредных ингредиентов в ОГ карбюраторного двигателя. Невысокая концентрация аренов в моторном топливе отражается на сравнительно небольшом количестве в ОГ сажи, бенз(α)пирена, формальдегида, оксидов азота, а незначительное содержание неактивных сернистых соединений в бензине обуславливает образование SO_2 при его сгорании в количестве 0,004%.

2. Экологические и эксплуатационные свойства дизельного топлива

Основные физико – химические показатели средней фракции алкилата таковы: ЦЧ = 47, цетановый индекс 56, фракционный состав: $T_{50\%} = 510 K$, $T_{96\%} = 569 K$, кинематическая вязкость при 293К $3,0 \div 3,4 \text{ мм}^2/\text{с}$, коэффициент фильтруемости 1,5, $T_{застывания} = 232 K$, $T_{вспышки}$ в закрытом тигле 313 K, зольность 0,0006%, коксуемость 10%-ного остатка 0,06%, массовая доля серы 0,001%, содержание меркаптановой серы 0,0001%, концентрация фактических смол 3 мг на 100 мл топлива и полностью отвечают требованиям ДСТУ 3868-99 [4] для дизельного топлива марки З (вид I, экологически чистое).

Содержание (об.%) токсичных компонентов в ОГ автомобильных двигателей

Вещество	Тип двигателя:	
	карбюраторный	дизельный
	Вид топлива:	
	бензин А - 95	дизтопливо
Оксид углерода	1,41	0,03
Углеводороды C_nH_m	0,04	0,01
Оксиды азота NO_x	0,21	0,13
Формальдегид	0,003	0,0015
Диоксид серы	0,004	0,017
Сажа, $г/м^3$	0,01	0,05
Бенз(а)пирен, $мкг/м^3$	9	5

Другие характеристики дизтоплива: теплота сгорания 44684 *кДж/кг*, групповой химический состав (об.%): алкано – циклановые соединения 74, арены 26, иодное число – 0,5 *мг* иода /100 *мл* топлива, кислотность - 1,0 *мг КОН/ 100 мл* топлива, отсутствие H_2S , механических примесей и воды в сочетании с основными обеспечивают, по данным пятилетних испытаний в различных АТП Донбасса, надежную эксплуатацию двигателей автомобилей и относительно невысокую агрессивность ОГ (таблица 2). Последняя, как и в случае бензина А-95, отвечает составу загрязнителей атмосферы, которые образуются при сгорании отечественных нефтяных моторных топлив с улучшенными экологическими показателями [4].

Литература:

1. Денисов В.М., Рогалев В.А. Проблемы экологизации автомобильного транспорта. СПб.: МАНЭБ, 2003. – 213 с.
2. Брагинский О.Б., Шлихтер Э.Б. Мировая нефтепереработка: экологическое измерение. М.: Academia, 2003. – 262 с.

3. Чулков П.В. Моторные топлива: ресурсы, качество, заменители. Справочник. – М: Политехника, 1998. – 416 с.
4. Полянський С.К., Коваленко В.М. Експлуатаційні матеріали: Підручник. - К.: Либідь, 2003. – 448 с.
5. Назарчук Л.М. Инновационная стратегия в решении экологических проблем нефтеперерабатывающей промышленности. // Актуальные проблемы экономики. - 2007. - № 5. - С. 60 – 65.
6. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: Свойства, анализ, применения – СПб: Профессия, 2005. – 240с.
7. Карпинец А.П. Экологически чистая технология производства автомобильных топлив и масел из отходов синтеза сульфонола НП-3. // Вісті Автомобільно-дорожнього інституту: Науково–виробничий збірник / АДІ ДонНТУ. – Горлівка, 2006. - № 2 (3). - С. 61 - 66.
8. Горбунов В.В., Патрахальцев Н.Н. Токсичность двигателей внутреннего сгорания: Учебн. пособие. – М.: Изд – во РУДН, 1998. – 214 с.
9. Отто М. Современные методы аналитической химии. М.: Техносфера, 2006. – 416 с.
10. Карпинец А.П. Эксплуатационные и экологические свойства автомобильных топлив, полученных из отходов производства ПАВ // Вісті Автомобільно-дорожнього інституту: Науково–виробничий збірник / АДІ ДонНТУ. – Горлівка, 2008. - № 1 (6). - С. 194 - 199.