

## ОХОРОНА ДОВКІЛЛЯ

---

УДК 629.113

Карпинец А.П., к.х.н.

АДИ ГВУЗ «ДонНТУ», г. Горловка

### ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АВТОМОБИЛЬНЫХ ТОПЛИВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПАВ

*С помощью комплекса современных физико-химических методов исследования и квалификационных испытаний установлены эксплуатационно-технические и экологические показатели бензина А-95 и дизельного топлива, которые получены из отходов синтеза ПАВ сульфенола НП-3. Моторные топлива производят на стадии алкилирования бензола  $\alpha$ -алкенами  $C_{10} - C_{14}$  в присутствии  $AlCl_3$ , а выделяют из отработанной фракции алкилата в колоннах блока ректификации.*

#### **Введение**

Актуальными проблемами химмотологии на современном этапе являются 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 [1].

#### **Анализ последних исследований и публикаций**

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, где еще с 1996 г. полностью запрещено применение этилированного бензина, из различных 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  $\leq 10\%$  об. (для крупных НПЗ) и  $\leq 20\%$  об. (для небольших заводов). Последнее способствует уменьшению количества оксидов азота в выхлопах дизельных двигателей. Получение высококачественных дизтоплив обеспечивает гидрокрекинг среднестиллатных фракций под давлением водорода. В этом процессе одновременно происходит очистка от серы и гидрирование аренов [3].

В Западной Европе, где доля автобензина не превышает 25% всех производимых нефтепродуктов, проблему экологизации отрасли решают путем выпуска неэтилированных бензинов [2]. Учитывая превалирование дизтоплива в общем балансе потребления автотранспорта, к нему предъявляются довольно жесткие экологические требования. В частности, ны-

не 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 перспективе члены Европейской Ассоциации производителей АСЕА (куда входят такие гиганты автомобилестроения, как BMW, DAF, Ford of Europe, General Motors, MAN, Porsche, Renault, Rolls – Royse, Volkswagen, Volvo, FIAT и др.) предлагают увеличить ЦЧ топлива до 58, содержание серы уменьшить до 0,003%, а объемную долю полициклических углеводородов ограничить 1% [2].

В странах с переходной экономикой (к таким относятся Россия и Украина) экономические проблемы привели в свое время к известному спаду производства в нефтепереработке и отрицательно сказались на эксплуатационных характеристиках моторных топлив [3]. Поэтому в данный момент стоит сложная задача обеспечения перспективной динамики технологической структуры НП и доведения качества топлив до уровня мировых стандартов. Именно на это нацелены инновационная стратегия и характер инвестирования [5].

В Украине ситуация существенно усложняется ограниченностью собственных нефтяных ресурсов: балансовый запас нефти и газового конденсата составляет лишь 153 млн. т. (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. Определенный опыт их применения накоплен в России и рассматривается ниже.

### ***Постановка проблемы***

Отходы производства синтетического метанола, которые ежегодно накапливаются в количестве 2% от выпуска спирта – ректификата, имеют следующий состав (%): метанол – 10 ÷ 35, *n* – пропанол – 8, *изо* – пропанол – 5, *изо* – бутанол – 7 ÷ 30, высшие спирты – 1 ÷ 9, вода до 80 и применяются в качестве высокооктановых компонентов бензинов [3]. Для этих целей используются также отходы производства гидролизного спирта, синтетических спиртов (эфирно-альдегидный концентрат), изобутиловое масло. Рационально применяются и промышленные отходы получения мономеров синтетического каучука: метилалькарбинольная фракция, отходы адсорбентов при производстве изопрена и дивинила, отличающиеся высокими октановыми числами (ОЧ) [3].

В то же время до сих пор не реализованы возможности использования потенциально го 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 данного исследования*** — изучение строения, физико – химических, эксплуатационных и экологических свойств автомобильных топлив, которые выделены из отходов синтеза ПАВ сульфонола НП-3.

### ***Аппаратура и методика эксперимента***

Химико – технологический процесс синтеза сульфонола НП-3, реализованный на производственных мощностях Горловского химического завода, включает последовательные стадии алкилирования, ректификации, сульфирования и нейтрализации [6]. 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- $\alpha$ -алкены  $C_{10} - C_{14}$  7:1.

В отделении ректификации детергентную фракцию алкилата с  $T_{кип} = 553 - 613$  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 [6]) побочных продуктов алкилирования на легкую ( $T_{кип} = 338 - 463$  К) и среднюю ( $T_{кип} = 413 - 553$  К) фракции.

Эксплуатационные параметры легкой фракции устанавливали, применяя квалификационные методы испытаний автомобильных топлив [6]. ОЧ по моторному (м.м.) и исследовательскому (и.м.) методам оценивали на универсальной установке УИТ-65. ЦЧ дизтоплив определяли на установке ИТ9-3М. 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 ЕТТ в соответствии с европейским испытательным циклом [7]. Концентрацию сажи устанавливали сажемером AVL 409 (фирма AVL – Bosch), а  $SO_2$  – 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(а)пирена в конденсате выхлопных газов ДВС проводили аналогично [8] последовательно экстракцию, хроматографическое (СНРОМ–4) разделение компонентов и идентификацию по масс-спектру. Концентрацию этого загрязнителя окружающей среды устанавливали методом спектрально-флуоресцентного анализа при длинах волн  $\lambda_{max(1)} = 403$  нм и  $\lambda_{max(2)} = 408,5$  нм.

Все экспериментально определяемые величины квалификационных испытаний, мониторинга и экодиагностики измеряли десять раз и полученные результаты обрабатывали методами математической статистики (система MathCAD).

### **Результаты исследования и их обсуждение**

#### **Показатели качества бензина**

Из данных табл. 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 ( $K_{pdc} = 0,95$ ), 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 углеводов к отложениям в системе питания и смесеобразования двигателя.

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, 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.

Таблица 1

Основные эксплуатационные показатели легкой фракции алкилата ( $T_{кип}$  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, <i>мин</i> , 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, $мг КОН$ на 100 <i>мл</i> бензина, не более	0,01	3,0
Водорастворимые кислоты и щелочи	отсутствует	отсутствует
Механические примеси и вода	отсутствует	отсутствует

При анализе результатов табл. 2 обнаруживается определенная корреляция состава и свойств бензина, а также экологической агрессивности вредных ингредиентов в ОГ карбюраторного двигателя. Невысокая концентрация аренов в моторном топливе отражается на сравнительно небольшом количестве в ОГ сажи, бенз(а)пирена, формальдегида, оксидов азота, а

незначительное содержание неактивных сернистых соединений в бензине обуславливает образование  $SO_2$  при его сгорании в количестве 0,004%.

### Эксплуатационные свойства дизельного топлива

Основные физико-химические показатели средней фракции алкилата таковы: ЦЧ = 47, цетановый индекс 56, фракционный состав:  $T_{50\%} = 510\text{ K}$ ,  $T_{96\%} = 553\text{ K}$ , кинематическая вязкость при  $293\text{ K}$   $3,0 \div 3,4\text{ мм}^2/\text{с}$ , коэффициент фильтруемости 1,5,  $T_{застывания} = 232\text{ K}$ ,  $T_{вспышки}$  в закрытом тигле  $313\text{ K}$ , 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. Данные показатели полностью отвечают требованиям ДСТУ 3868-99 [4] для дизельного топлива марки З (вид I, экологически чистое).

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 KOH/ 100 мл топлива, отсутствие  $H_2S$ , механических примесей и воды. В сочетании с основными характеристиками данные свойства обеспечивают, по данным пятилетних испытаний в различных АТП Донбасса, надежную эксплуатацию двигателей автомобилей и относительно невысокую агрессивность ОГ (табл. 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].

Таблица 2

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 <sup>3</sup>	0,01	0,05
Бенз(а)пирен, мкг/м <sup>3</sup>	9	5

### Выводы и перспективы дальнейших исследований

1. С помощью комплекса современных физико-химических методов исследования и квалификационных испытаний изучены состав, структура, эксплуатационно-технические и экологические свойства легкой и средней фракций алкилата — промышленных отходов синтеза сульфонола НП-3.

2. Установлено, что все характеристики средней фракции соответствуют нормативам качества для дизельного топлива марки З (вид I, экологически чистое). Легкую фракцию целесообразно использовать как высокооктановый компонент бензина А-95, а после компаундирования — в качестве товарного топлива.

3. Исследования экологической эффективности применения моторных топлив показали, что состав и концентрация токсикантов в ОГ ДВС совпадают с составом и концентрацией

цией токсикантов, образующихся при сгорании лучших сортов отечественных топлив нефтяного происхождения.

В качестве перспектив дальнейших исследований интересными представляются следующие. Для расширения ресурсов производства автомобильных топлив целесообразно изучить многотоннажные отходы синтеза ПАВ на основе  $\alpha$ -алкенов  $C_{12}$ - $C_{18}$  и олефинов с внутренней двойной связью. Кроме того, планируется изменение условий алкилирования для снижения содержания аренов в дизтопливе до 7-8%.

Для развития мониторинга токсикантов в ОГ ДВС перспективны разработки методик использования химически модифицированных электродов (сенсоры для определения  $CO$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $HCN$ ,  $H_2S$  и органических соединений), применение информативных электрохимических методов для анализа различных альдегидов, раздельное определение  $NO$  и  $NO_2$  с помощью спектрофотометрии и люминесценции.

Принципиально важной как для создания новых видов топлив, так и для экодиагностики двигателей представляется идентификация отдельных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Например, в ходе решения сложной аналитической задачи удалось выделить в конденсате выхлопных газов дизельных двигателей наряду с бенз(а)пиреном еще 11 токсикантов канцерогенного характера [8]. Развитие этого направления необходимо в связи с тем, что в настоящее время в атмосфере городов США EPA установлены нормативы на 16 различных ПАУ, причем их выбросы с ОГ ДВС существенно превышают эмиссию токсикантов во время пожаров. Несомненно, в ближайшие годы следует ожидать введения жестких экологических требований относительно ПАУ и в других странах, в том числе в Украине.

### Список литературы

1. Денисов В.М., Роголев 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. Карпинец А.П. Экологически чистая технология производства автомобильных топлив и масел из отходов синтеза сульфанола НП-3//Вісті Автомобільно-дорожнього інституту: Науково-виробничий збірник / АДІ Дон-НТУ. — Горлівка, 2006. — № 2 (3). — С. 61-66.
7. Горбунов В.В., Патрахальцев Н.Н. Токсичность двигателей внутреннего сгорания: Учебн. пособие. — М.: Изд-во РУДН, 1998. — 214 с.
8. Отто М. Современные методы аналитической химии. — М.: Техносфера, 2006. — 416 с.

Стаття надійшла до редакції 01.04.08  
© Карпинець А.П., 2008