

К.х.н. Карпинец А.П.

Донецкий национальный технический университет, Украина

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПЕРСПЕКТИВНЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ТОПЛИВ ИЗ ОТХОДОВ СИНТЕЗА ПАВ СУЛЬФОНОЛА НП – 3

Для Украины с ее динамично развивающимся автомобильным транспортом и ограниченностью нефтяных ресурсов (ежегодная добыча нефти в стране – около 4 млн.т., т.е. лишь 6 – 8% от необходимого количества [1]) весьма актуальна проблема изыскания вторичных источников сырья для производства моторных топлив и масел. Определенный опыт применения альтернативных ресурсов – промышленных отходов химических и нефтехимических предприятий накоплен в России и обсуждается ниже.

В частности, 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 используются в качестве высокооктановых компонентов бензинов [2]. Для этих целей применяются также отходы производства гидролизного спирта, синтетических спиртов (эфирно – альдегидный концентрат), изобутиловое масло [3]. Рационально используются и промышленные отходы получения мономеров синтетического каучука: метилаль - карбинольная фракция [2], отходы адсорбентов при производстве изопрена и дивинила, отличающиеся высокими октановыми числами (ОЧ) [3].

В то же время до сих пор не реализованы возможности применения потенциального сырья для получения моторных топлив – промышленных отходов синтеза поверхностно – активных веществ (ПАВ). Среди выпускаемых в Украине и за рубежом многотоннажных ПАВ наиболее эффективен по своим моющим свойствам и способности к биоразлагаемости сульфонол НП – 3 [4]. Вместе с тем процесс его производства, как и других ПАВ [5], сопровождается образованием значительного количества сточных вод и углеводородов. Если проблема защиты водоемов от загрязнения сточными водами в основном решена (сочетают водооборот с различными локальными методами их очистки [5]), то накапливающиеся в качестве побочных продуктов алкиларены до настоящего времени не находили квалифицированного применения.

Это обусловлено двумя обстоятельствами: сложностью стадии алкилирования бензола α – алкенами $C_{10} – C_{14}$ в присутствии $AlCl_3$, при которой наряду с целевой протекает несколько побочных реакций [4], и недостаточной изученностью строения, физико – химических, экологических и в особенности эксплуатационных свойств образующихся соединений.

Цель данного исследования – разработка физико – химических основ ресурсосберегающей технологии производства автомобильных топлив из отходов синтеза ПАВ.

Результаты исследования и их обсуждение

Химико – технологический процесс производства сульфонола НП – 3 осуществляется через последовательные стадии алкилирования, ректификации, сульфирования и нейтрализации (рисунок). Алкилирование проводят в течение 50 мин при температуре 318 – 328 К, атмосферном давлении и мольном соотношении бензол – α – алкены $C_{10} – C_{14}$ 7:1. В отделении ректификации целевой продукт для синтеза ПАВ – детергентную фракцию алкилата с $T_{кип}$ 553 – 613 К отделяют от бензола и побочных продуктов, а затем направляют в сульфуратор. Сульфорирующим реагентом служит SO_3 . Затем образовавшиеся

алкилбензолсульфо кислоты нейтрализуют раствором гидроксида натрия, а сульфонол НП – 3 выделяют в виде 45% - ной водной пасты.

Разработке теоретических основ экологически чистой технологии производства ПАВ предшествовало детальное исследование механизма и кинетики реакции алкилирования, строения и активности интермедиатов с помощью комплекса современных физико-химических методов: ЯМР – ^1H , ^{13}C , ЭПР, масс - , УФ - , ИК – спектроскопия, квантово – химический расчет полуэмпирические методы AM1 и PM3), разновидности вольтамперометрии – (циклическая, полярография, ВД ЭК, а также хроматография.

При этом установлено [6] что стадия алкилирования бензола α -алкенами в присутствии AlCl_3 осуществляется по сложному многомаршрутному механизму и включает ряд взаимосвязанных реакций: собственно алкилирование, изомеризацию, диспропорционирование, полимеризацию, переалкилирование,. Скорость как основного, так и побочного процессов зависит от многих факторов: природы алкилирующего реагента и катализатора, среды, строения аренов, соотношения концентрации реагентов и растворителей, условий протекания реакции.

В результате среди изученных алкилирующих реагентов бензола (алкены, алкилгалогениды, кислородсодержащие соединения, цикланы и алканы) были выбраны α -алкены C_{10} – C_{14} , поскольку они – многотоннажные промышленные продукты и отличаются высокой реакционной способностью. Среди катализаторов (кислоты Льюиса, протонные кислоты) активен AlCl_3 , образующий с аренами каталитический комплекс.

При разложении отработанного хлорида алюминиевого комплекса в колонне периодического действия, состоящей из двух частей (нижняя – куб, верхняя снабжена тремя слоями насадок из колец Рашига), получают легкокипящую ($T_{\text{кип}}$ 353-463 К) фракцию углеводородов. Другую ее часть выделяют из широкой фракции ($T_{\text{кип}}$ 338-613 К) алкилата в ректификационной колонне (РК), имеющей 20 Р тарелок и четыре теплообменных. Режим работы РК: остаточное давление 3,60 кПа (верх) и 10,13 кПа (низ), температура

жидкости на глухой тарелке и низа колонны соответственно 399 К и 503 К.
Указанные компоненты легкокипящих фракций смешивают в отношении 1:7.

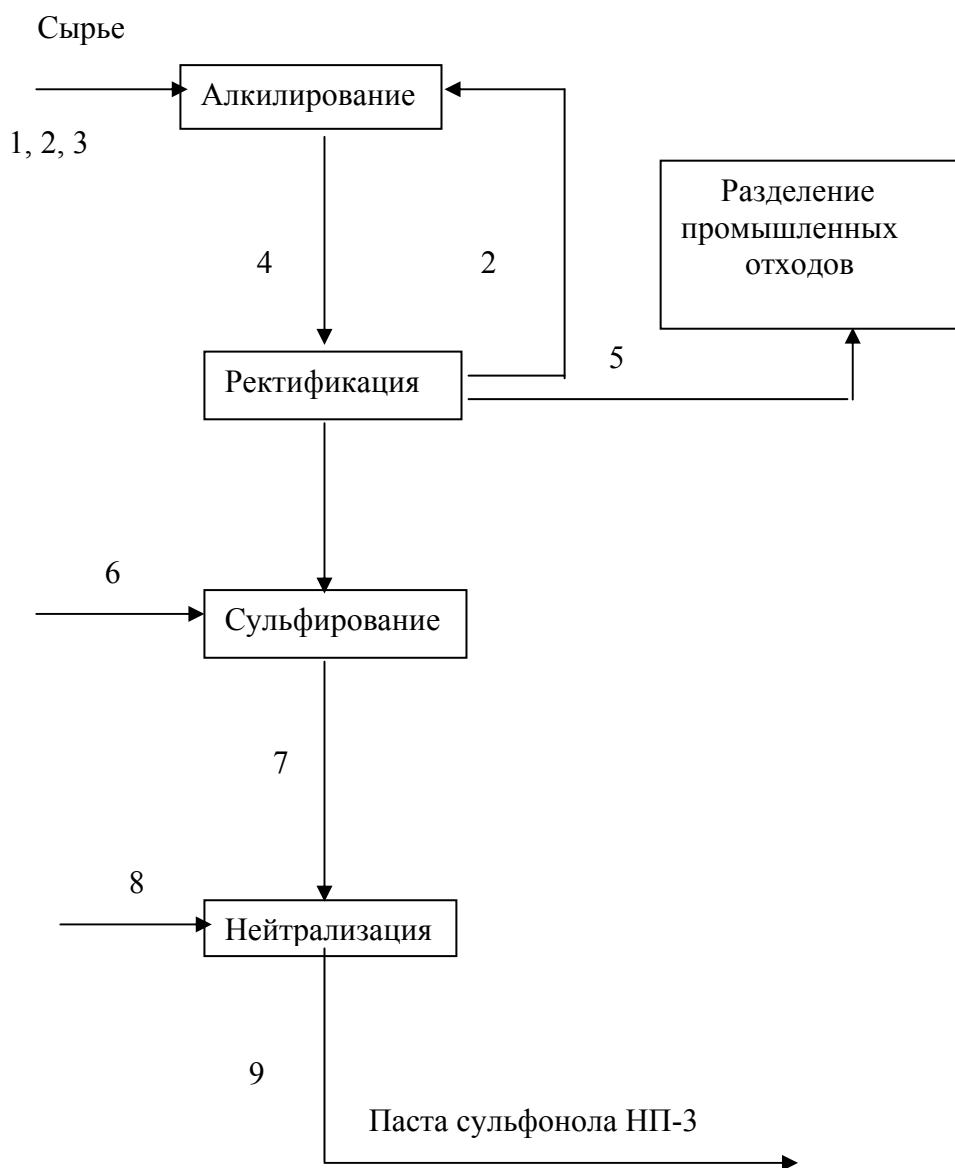


Рисунок. Принципиальная схема производства сульфонола НП-3:

1 – α -алкены $C_{10}-C_{14}$; 2 – C_6H_6 ; 3 – комплекс $AlCl_3$; 4 – алкиларены;
5 – промышленные отходы производства; 6 – SO_3 ;
7 – алкилбензолсульфокислоты; 8 – $NaOH$; 9 – алкилбензолсульфонаты натрия (сульфонол НП-3)

Изучение физико-химических и эксплуатационных параметров легкой фракции ($T_{кип}$ 338-463 К) отходов синтеза сульфонола НП-3 проводили,

используя квалификационные методы испытаний автомобильных бензинов [7]. Обнаружено, что искомая фракция по своему составу и свойствам приближается к таковым для бензина А-95 (ДСТУ 4063-2001 [7]) и может быть применена как его высокооктановый компонент или же после компаундирования в качестве товарного топлива. Фракции свойственны: высокая устойчивость к детонации: $OC=96,0$ (исследовательский метод), $OC=86,0$ (моторный метод), химическая стабильность (индукционный период 2900 мин – что обеспечивает длительное (свыше 5 лет) хранение топлива), отсутствие токсичного тетраэтилсвинца (ТЭС), механических примесей, воды, коррозионно-активных веществ.

Легкая фракция алкилата отличается высокой теплотой сгорания 46,287 МДж/кг, физической стабильностью - потери от испарения не превышают 0,7%, равномерным распределением детонационной стойкости ($K_{рдс}=0,95$). Показатели фракционного состава: $T_{10\%} = 345$ К, $T_{50\%} = 368$ К, $T_{90\%} = 411$ К; $T_{к.к.} = 463$ К соответствуют таковым для бензина А – 95. В ходе испытаний установлено, что эксплуатация полученного из отходов топлива не приводит к заметному разжижению масла в картере двигателя и износу его деталей, а довольно низкая $T_{50\%}$ (368 К) обеспечивают быстрый прогрев и хорошую приемистость ДВС. В отличие от производства бензина А-95 из нефти, где процессы каталитического риформинга проводят на дорогостоящих катализаторах (в их состав, как известно [1], входят платина и молибден), в предложенной нами технологии применяется дешевый $AlCl_3$ и полностью исключено введение токсичного антидетонатора ТЭС.

В то же время завышенное значение температуры начала кипения ($T_{н.к.} = 338$ К) и сравнительно низкое давление насыщенных паров (38 кПа) отрицательно сказываются на пусковых свойствах топлива. Для их улучшения было проведено компаундирование бензина добавками различных органических соединений и их бинарных смесей. Их эффективность возрастает в последовательности: метанол, ацетон < диэтиловый, петролейный эфиры < метилформиат < технический изопентан < газовый бензин < н – бутан.

Соответствие всех физико – химических характеристик требованиям А – 95 обеспечивает введение одной из добавок (об%): н – бутана (5,5), газового бензина (7,5), технического изопентана (10,6), метилформиата (12,3[8]). Выбор добавок диктуется возможностями предприятия.

Среднюю фракцию алкилата ($T_{\text{кип}} 413-553 \text{ K}$) выделяют из широкой ($T_{\text{кип}} 338-613 \text{ K}$) в РК, работающей в следующем режиме: температура жидкости на глухой тарелке 399 К, низа колонны 503 К, остаточное давление не выше 12 кПа (верх) и 18,6 кПа (низ). В состав фракций входят 74 об % алканоциклановых веществ и 26 об % аренов, идентифицированных на приборах Specord - 75 IR и Specord UV-Vis. Основные физико – химические параметры этой фракции, которые оценивали с помощью квалификационных методов испытаний дизельных топлив [7], таковы: цетановое число 47, цетановый индекс 56, фракционный состав: $T_{50\%}=510 \text{ K}$, $T_{96\%}=569 \text{ K}$, кинематическая вязкость при 293 К 3,0-3,4 мм²/с, коэффициент фильтруемости 1,5, $T_{\text{застывания}}=232 \text{ K}$, $T_{\text{вспышки}}$ в закрытом тигле 313 К, зольность 0,0006%, коксуемость 10% - 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[7] для дизельного топлива марки 3 (вид I, экологически чистое).

В итоге среднюю фракцию алкилата целесообразно использовать в качестве дизтоплива без дополнительного компаундирования. Результаты пятилетних испытаний в различных АТП Донбасса подтверждают этот вывод. Моторное топливо отличается высокой теплотой сгорания 44684кДж/кг, хорошей самовоспламеняемостью и низкотемпературными свойствами без введения депрессорных присадок, очень низким содержанием соединений серы, т.е. в процессе его получения исключается характерная для нефтепереработки [1] доростоящая стадия гидроочистки прямогонных дизельных фракций.

Технология получения топлив из отходов производства сульфонола НП – 3 внедрена нами на Горловском химическом заводе. Характерно, что отделение

компонентов автомобильных топлив от детергентной фракции синтеза ПАВ осуществляется без нарушения режима основного технологического процесса [6]. Последнее наряду с несложным аппаратным оформлением процессов ректификации и разложения отработанного каталитического комплекса, а также небольшими производственными затратами весьма существенно при разработке и внедрении схем перспективных технологий и защите окружающей среды.

Литература:

1. Брагинский О.Б., Шлихтер Э.Б. Мировая нефтепереработка: экологическое измерение. М.: Academia, 2003. – 262 с.
2. Чулков П.В. Моторные топлива: ресурсы, качество, заменители. Справочник. – М: Политехника, 1998. – 416 с
3. Ксензенко В.И., Кувшинников И.М., Скоробогатов В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии. – М.: КолосС, 2003. – 328с.
4. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: Свойства, анализ, применения – СПб: Профессия, 2005. – 240с.
5. Олбрайт Л.Ф., Голдсби А.Р. Алкилирование. Исследование и промышленное оформление процесса. – М. :Химия, 1992.–336с.
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 ДонНТУ. – Горлівка, 2006. - № 2 (3). - С. 61 - 66.
7. Полянський С.К., Коваленко В.М. Експлуатаційні матеріали: Підручник. - К.: Либідь, 2003. – 448 с.
8. 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.