

УДК 665.652

Карпинец А.П., к.х.н.
АДИ ДонНТУ, г. Горловка

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА АВТОМОБИЛЬНЫХ ТОПЛИВ И МАСЕЛ ИЗ ОТХОДОВ СИНТЕЗА СУЛЬФОНОЛА НП – 3

Разработана и внедрена в производство технология получения бензина А – 95, дизельного топлива и смазочного масла из отходов синтеза ПАВ сульфонола НП – 3. Моторные топлива и масла производят на стадии алкилирования бензола α – алкенами $C_{10} – C_{14}$ в присутствии $AlCl_3$, а выделяют из отработанной фракции в колоннах блока ректификации.

Введение

Для Украины с ее динамично развивающимся автомобильным транспортом и ограниченностью природных ресурсов (ежегодная добыча нефти в стране 5 млн.т., т.е. 15% от необходимого количества [1]) весьма актуальны проблемы экономии нефтепродуктов, а также изыскания альтернативных и вторичных источников сырья для производства моторных топлив и масел.

Анализ последних исследований и публикаций

Известно [2], что применение газообразных топлив приводит к высвобождению жидких топлив (до 10 тонн на один грузовой автомобиль или автобус в год) и снижению токсичности отработавших газов (на 75 – 95 % по СО и углеводородам и на 30 – 60% по оксидам азота) в сравнении с бензиновыми автомобилями того же типа. Наряду с природным, используются промышленные газы: генераторный, коксовый, доменный, шахтный и др.

В настоящее время довольно интенсивно развивается химмотология синтетических топлив – метил-трет-бутилового эфира, метанола, этанола, которые в виде добавок (10 – 15 %) вводят в автомобильные бензины с целью их экономии и улучшения экологических свойств [1]. Реальные возможности, сопоставимые с бензинами, характерны и для применения спиртов (добавки 15 – 20%) в дизельных двигателях – при этом увеличивается их мощность и улучшается пуск при низких температурах [3]. Кроме того, смеси не вызывают коррозии и сохраняют чистоту всасывающей системы двигателя. Однако использование спиртовых добавок, как и водных, в моторных топливах пока ограничивается высокой стоимостью стабилизаторов смесей и эмульсий.

Потенциальным сырьем для получения автомобильных топлив и масел могут быть промышленные отходы нефтехимических и химических предприятий. Отходы нефтехимии – эфирная "головка", кубовый остаток в синтезе бутиловых спиртов, метилаль – метанольная фракция производства изопрена диоксановым методом обладают ценными эксплуатационными свойствами и применяются в качестве высокооктановых компонентов бензинов [1]. Вместе с тем возможности рационального использования отходов синтеза поверхностно – активных веществ (ПАВ) до сих пор не реализованы.

Постановка проблемы

Среди выпускаемых в нашей стране и за рубежом многотоннажных ПАВ наиболее эффективен по своим моющим свойствам, гидролитической и термической стабильности, а также способности к биоразлагаемости сульфонол НП – 3 [4]. В то же время процесс его производства, как и других ПАВ, сопровождается образованием значительного количества сточных вод и углеводородов. Если проблема защиты водоемов от загрязнения сточными во-

дами в основном решена (сочетают водооборот с различными локальными методами их очистки [5]), то накапливающиеся в качестве побочных продуктов алкиларены до сих пор не находили квалифицированного применения.

Это обусловлено, по нашему мнению, 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, 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 и масел из отходов синтеза ПАВ сульфонола НП - 3.

Аппаратура и методика эксперимента

Производство ПАВ сульфонола НП – 3 осуществляется через последовательные стадии алкилирования, ректификации, сульфирования и нейтрализации (рис.1). 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. Углеродородный состав алкенов, установленный на масс – спектрометре МАТ (об %): $C_{10} - 16,4$; $C_{11} - 28,0$; $C_{12} - 30,0$; $C_{13} - 19,8$; $C_{14} - 5,8$. 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. Сульфирующим реагентом служит SO_3 . Образовавшиеся алкилбензолсульфокислоты 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 AM 1 и PM 3), разновидности вольтамперометрии – циклическая, полярография, ВДЭК, а также хроматография.

При этом установлено, 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 концентраций реагентов и растворителей, условий протекания реакции.

В итоге 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 инициаторов (кислоты Льюиса, протонные кислоты) активен $AlCl_3$, образующий с аренами каталитический комплекс.

При разложении отработанного хлоридалюминиевого комплекса в колонне периодического действия, состоящей из двух частей (нижняя – куб, верхняя снабжена тремя слоями насадок из колец Рашига), получают легкокипящую ($T_{кип} = 353-463$ К) фракцию углеводородов. Другую ее часть выделяют из широкой фракции ($T_{кип} = 338-613$ 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 соотношении 1:7.

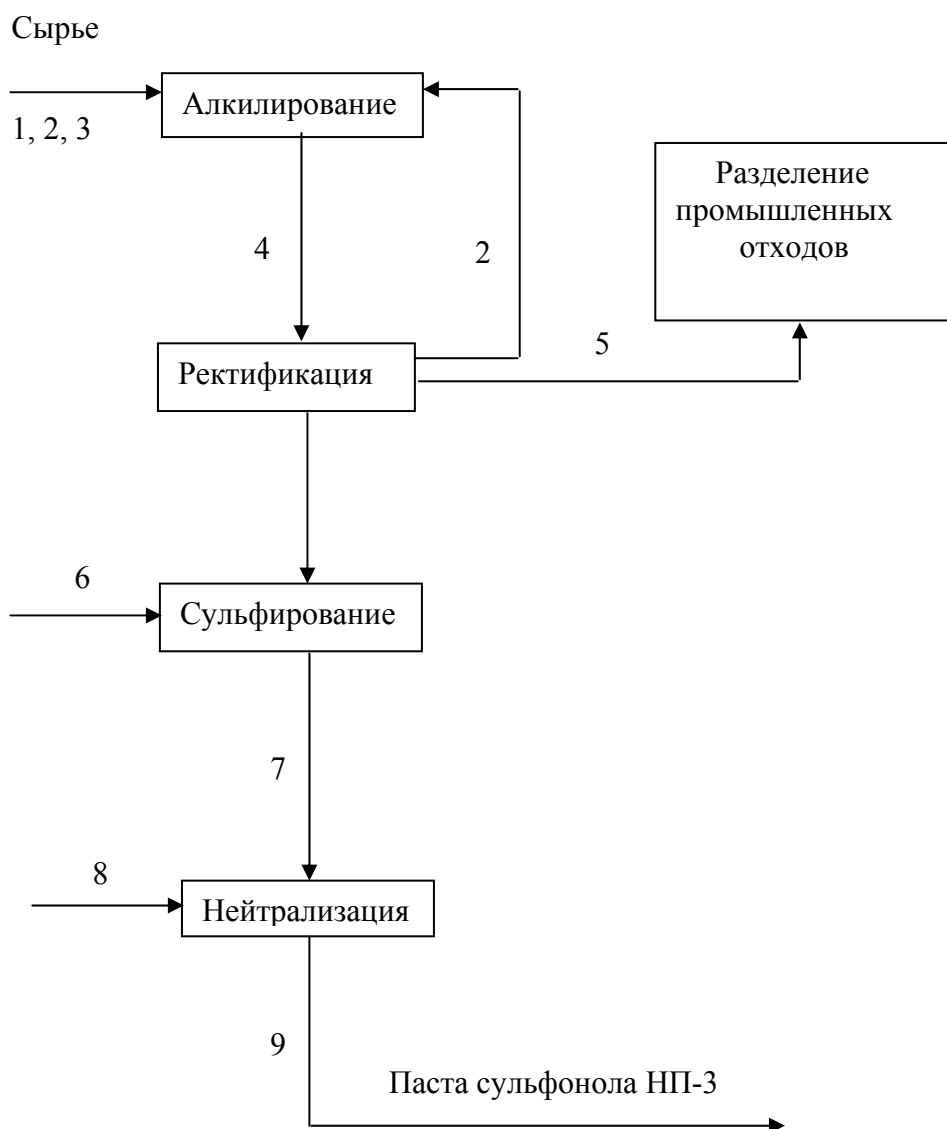


Рис. 1. Принципиальная схема производства сульфонола НП-3:

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 – алкилбензолсульфонокислоты; 8 – $NaOH$; 9 – алкилбензолсульфонаты натрия (сульфонол НП-3)

Результаты исследования и их обсуждение

1. Получение и свойства бензина

Исследование физико-химических и эксплуатационных параметров легкой фракции ($T_{кип} = 338-463\text{ K}$) отходов синтеза сульфонола НП-3 проводили, используя квалификационные методы испытаний автомобильных бензинов [2]. Обнаружено, что искомая фракция по своему составу и свойствам приближается к таковым для бензина А-95 (ДСТУ 4063-2001 [2]) и может быть применена как его высокооктановый компонент или же после компаундирования в качестве товарного топлива. Фракции свойственны: высокая устойчивость к детонации: октановое число (ОЧ)=96,0 (исследовательский метод), ОЧ = 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. Невысокая концентрация фактических

смола 0,50 мг/100 мл бензина указывает на незначительную склонность углеводородов к отложениям в системе питания и смесеобразования двигателя.

Легкая фракция алкилата отличается высокой теплотой сгорания 46287 кДж/кг, физической стабильностью - потери от испарения не превышают 0,7%, равномерным распределением детонационной стойкости ($K_{pdc} = 0,95$). 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 $T_{50\%}$ обеспечивает 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 < *n*-бутан. Соответствие всех физико – химических характеристик требованиям А – 95 обеспечивает введение одной из добавок (об%): *n*-бутана (5,5), газового бензина (7,5), технического изопентана (10,6), метилформиата (12,3). Выбор добавок диктуется возможностями предприятия.

2. Получение и свойства дизельного топлива

Среднюю фракцию алкилата ($T_{кип} = 413-553$ К) выделяют из широкой ($T_{кип} = 338-613$ К) 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 фракции входят 74 об % алкано-циклановых веществ и 26 об % аренов, идентифицированных на приборах Specord - 75 IR и Specord UV-Vis. Физико – химические параметры этой фракции, которые оценивали с помощью квалификационных методов испытаний дизельных топлив, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные эксплуатационные показатели средней фракции алкилата
($T_{кип} = 413-553$ К) синтеза сульфонола НП-3

Показатель	Значение	Величина для дизтоплива [4] (ДСТУ 3868-99)
Цетановое число, не менее	47	45
Фракционный состав:		
$T_{50\%}$, К, не выше	510	553
$T_{96\%}$, К, не выше	569	643
Кинематическая вязкость при 293 К, мм ² /с	3,0 – 3,4	1,8 – 6,0
Температура застывания, К, не выше	232	248
Температура вспышки в закрытом тигле, К, не ниже	313	313

Продолжение табл. 1

Показатель	Значение	Величина для дизтоплива [4] (ДСТУ 3868-99)
Зольность, %, не более	0,0006	0,01
Коксуемость 10%-ного остатка, % не более	0,06	0,30
Испытание на медной пластинке	выдерживает	выдерживает
Плотность при 293 К, кг/м ³ , не более	815	840
Коэффициент фильтруемости, не более	1,5	3
Содержание фактических смол, мг на 100 мл топлива, не более	3	30
Содержание сероводорода	отсутствие	отсутствие
Массовая доля серы, %, не более	0,001	0,05
Массовая доля меркаптановой серы, %, не более	0,0001	0,01
Йодное число, г иода на 100 мл топлива, не более	0,5	6
Кислотность, мг КОН на 1000 мл топлива	1,0	5
Содержание механических примесей	3	отсутствие
Содержание воды	отсутствие	отсутствие

Видно, что среднюю фракцию алкилата целесообразно использовать в качестве дизельного топлива марки 3 (вид I, экологически чистое) без дополнительного компаундирования. Результаты испытаний на различных АТП Донбасса подтверждают этот вывод. Моторное топливо имеет теплоту сгорания 44684 кДж/кг, отличается 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. Серией специальных экспериментов по длительному хранению установлено, что в течение 6 лет топливо сохраняет высокую химическую стабильность: оптическая плотность его возросла с 0,06 до 0,09; содержание фактических смол увеличилось с 3,0 до 9,0, кислотность с 0,1 до 2,0 мг КОН на 100 мл дизтоплива.

Интересно отметить, что в предлагаемой концепции технологии моторные топлива получают без снижения выхода и качества целевого ПАВ.

3. Синтез моторного масла

Обнаружено также, что все эксплуатационные свойства тяжелой фракции алкилата ($T_{кин}$ 613-773 К), которую выделяют из кубового остатка синтеза сульфонола НП-3, идентичны таковым для универсального смазочного масла $M - 8 B$, предназначенного для среднефорсированных дизельных и бензиновых двигателей (ГОСТ 10541-78 [2]). Основные параметры масла таковы: вязкость кинематическая, мм²/с 7,7 (при 373 К) и 1150 (при 273 К), индекс вязкости 170, $T_{вспышки} = 493$ К, $T_{застывания} = 223$ К, зольность сульфатная 0,0001%, коррозионность на пластинках из свинца отсутствует. По вязкостно-температурным свойствам и термоокислительной стабильности синтетическое масло, полученное на стадии алкилирования в результате побочных процессов: димеризации α -алкенов, алкилирования бензола ди-

мерами, образования дифенилалканов и диалкилбензолов [6] существенно превосходит нефтяное. Высок и уровень эксплуатационных качеств: проведенные моторные испытания свидетельствуют о хороших моющих свойствах (суммарный балл оценки степени загрязненности поршня по ГОСТ 20991 – 75 [2] не более 4), количество низкотемпературных отложений в роторе центрифуги не превышает 40. Срок службы масла 80 тыс. км пробега автомобиля (без замены) [6]. Расход масла на угар на 30% ниже, чем у нефтяного. Масло *M – 8V* отлично совмещается с минеральным и, кроме самостоятельного применения, может использоваться в качестве компонента полусинтетического.

Технология получения топлив и масел из отходов производства сульфонола НП – 3 внедрена нами на Горловском химическом заводе (ГХЗ). Характерно, что отделение компонентов автомобильных топлив и масел 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, решении проблем химмотологии и защиты окружающей среды.

Выводы

1. Изучены механизм и кинетика процесса алкилирования бензола α – алкенами $C_{10} – C_{14}$ в присутствии $AlCl_3$, а также строение, физико – химические, экологические и эксплуатационные свойства образующихся соединений.

2. Разработана и внедрена в производство на ГХЗ ресурсосберегающая технология получения моторных топлив и масел из отходов синтеза ПАВ сульфонола НП – 3

Список литературы

1. Брагинский О.Б., Шлихтер Э.Б. Мировая нефтепереработка: экологическое измерение. М.: Academia, 2003. — 262 с.
2. Ланге К.Р. Поверхностно — активные вещества: Свойства, анализ, применения. — СПб: Профессия, 2005. — 240 с.
3. Олбрайт Л.Ф., Голдсби А.Р. Алкилирование. Исследование и промышленное оформление процесса. — М.: Химия, 1992. — 336 с.
4. Полянський С.К., Коваленко В.М. Експлуатаційні матеріали: Підручник. — К.: Либідь, 2003. — 448 с.
5. Денисов В.М., Рогалев В.А. Проблемы экологизации автомобильного транспорта. СПб.: МАНЭБ, 2003. — 213 с.
6. Карпинец А.П., Белянин И.В., Лизенко Н.В. Получение синтетических моторных масел из отработанной фракции алкилата синтеза ПАВ // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. — 1994. — Т.41 — № 3. — С. 18 – 20.

Стаття надійшла до редакції 17.10.06

© Карпинець А.П., 2006