

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 66.097.3;547.362.3

Гайратов Аваз

**Синтез октаноповышающих добавок бензина с
помощью сложных эфиров**

5А 321302 – Химическая технология и переработка нефти и газа

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание академической степени магистра

Научный руководитель:
Х.Э. Кадиров

ТАШКЕНТ - 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ:	3
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1. Разделение и использование органических ингредиентов входящих в состав сивушного масла	8
1.2. Методы получения сложных эфиров, способы их очистки	14
1.3. Кислородсодержащие октаноповышающие добавки	25
Глава II ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	35
2.1. Объекты исследования	35
2.2. Методы исследования	36
Глава III ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ	46
3.1. Разделение сивушного масла на индивидуальные компоненты	46
3.2. Разработка безотходной технологии синтеза сложных эфиров	50
3.3. Переработка сивушного масла целью получения экологически чистых октаноповышающих добавок	56
ВЫВОДЫ	67
ЛИТЕРАТУРА	68

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Создание безотходной, экологически чистой технологии на химических предприятиях, внедрение в производство новых процессов рекуперации и переработки промышленных отходов является актуальной проблемой для ученых и инженерно-технических работников Республики Узбекистан.

Научно-технический прогресс и бурное развитие производительных сил за последние 20-25 лет привели к стремительному росту потребления природных ресурсов, накоплению промышленных, сельскохозяйственных и бытовых отходов и, как следствие, нарастанию загрязнения окружающей среды, отчуждению и деградации ценных земель. Рациональное использование природных ресурсов и защита окружающей среды от загрязнения промышленными отходами рассматриваются сегодня как глобальные комплексные проблемы, требующие безотлагательных решений.

Разработка безотходной, экологически чистой технологии переработки крупнотоннажных биохимических отходов, создание производств для получения импортозаменимых продуктов является весьма актуальной задачей.

Для нужд лакокрасочной, резинотехнической промышленности республики ежегодно закупается за валюту и завозится до 1 тысячи тонн растворителя из стран СНГ, тогда как потребность производства химических волокон на ПО "Азот", г.Фергана, составляет более 2 тысяч тонн в год. Из-за отсутствия производства этилацетата в Республике, его также завозят из-за границы. В то же время в РУз имеется сырье и материалы, необходимые для получения сложных эфиров: этилацетат, изоамилацетата и другие. На биохимических заводах нашей страны при производстве этилового спирта образуются отходы: так называемая, эфирно-альдегидная фракция (до 3-х %) и сивушное масло (около 0,3 %), которые в настоящее время не находят промышленного применения.

Известно, что нефти месторождения Узбекистана характеризуются высоким содержанием парафинов и низким содержанием ароматических

углеводородов. При прямой перегонки нефти образуется около 20 % так называемая «светлая фракция». Бензин, выделяемый прямой перегонкой имеет октановое число 45 – 50 ОЧМ.

А настоящее время на Ферганском нефтеперерабатывающем заводе бензины марки А-получают следующим образом:

К нефти добавляют определенное количество газоконденсата и прямой перегонкой выделяют бензин с октановым числом 50 ОЧМ. Часть прямогонного бензина подвергают риформингу и получают риформат с высоким октановым числом. От 64 до 69 ОЧМ. Далее к базовому бензину добавляют тетраэтилсвинец в количестве 0,17 % получают этилированные бензины с октановым числом 80 ОЧМ.

В последние годы Волжский ОАО «Оргсинтез» предложил и передал для испытания в ФНПЗ ряд присадок, таких как монометиланилин, БВД и др. При этом установлено, что при добавки ММА к базовому бензину в количестве 3,5 % об, октановое число последних поднимается на 6 – 7 пунктов. Для того, чтобы получить 1 млн. тонн бензина необходимо 35 тыс. тонн ММА. Стоимость ММА – 2000 долларов США за тонну (базовая потребность в ММА 70 млн. долларов США в год).

В связи с этим комиссия, из числа сотрудников «Узкимёсаноат», НХК «Узбекнефтегаз» приняли решение о нецелесообразности приобретении ММА, БВД и др. присадок, импортируемых из других стран за валюту.

В последнее время в развитых странах возрос интерес к использованию в качестве антидетонаторов в бензине метанола, этанола, метил-трет-бутилового (МТБЭ) и этил-трет-бутиловых (ЭТБЭ) эфиров.

Известно, что низкие алифатические спирты и простые эфиры обладают достаточно высоким октановым числом.

В связи с этим нами проведены целенаправленные исследования по созданию высокоэффективных антидетонаторов на базе спиртов, входящих в состав сивушного масла.

Цель и задачи исследования:

- разработка технологии производства новых экологически чистых импортозамещающих, ресурсосберегающих и экспортоориентированных продуктов на базе местного сырья;
- выбор технологии разделения сивушного масла;
- исследование, подготовка и подробный анализ состава изучаемых исходных веществ;
- изучение оптимальных условий, выбор оборудования, решение экологических проблем, связанных с процессом разделения;
- испытания полученных индивидуальных компонентов в качестве растворителей и октаноповышающих добавок.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являются отход биохимических производств – сивушное масло и продукты его разделения, а также ацетали полученные на основе продуктов разделения.

Предметами исследования являются сивушное масло, этиловый, пропиловый, изопропиловый, бутиловые и амиловые спирты, ацетали вышеуказанных спиртов.

Методы и методика исследования. Ректификационное разделение, промывка, фильтрация, сушка, этерификация, получения ацеталей, перегонка, разделение, элементный анализ, хроматография, спектроскопия, математическое моделирование, планирование экспериментов.

Научная новизна результатов исследования.

Разработаны и исследованы способы разделения отхода биохимического производства – сивушного масла в целях получения индивидуальных спиртов входящих в состав данного продукта. Установлены оптимальные параметры процесса разделения.

Разработаны малостадийные, ресурсо- и энергосберегательные методы синтеза ацеталей из формальдегида и уксусного альдегида взаимодействием продуктов разделения сивушного масла. Установлены оптимальные параметры процесса – температура, соотношение исходных

продуктов и др.

Полученные ацетали были использованы в качестве октаноповышающих добавок, строение и структура которых определены современными методами анализа: ИК- и ПМР-спектроскопией, элементным анализом.

Практическая значимость результатов исследования.

На основе полученных данных, разработана ресурсосберегающая технология получения алкилацетатов путем непрерывного взаимодействия уксусной кислоты с сивушным маслом в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов кислого характера с одновременной отгонкой образовавшегося алкилацетата при различном интервале температур. Установлены оптимальные концентрации и соотношение исходных веществ.

Впервые разработан способ получения алкоксибутанов на основе сивушного масла и отхода производства ацетальдегида – кротоновой фракции. Установлено, что при добавке алкоксибутанов на базовый бензин в количестве 8,0 % об. повышают его октановое число до 6,3 единиц.

Предложены различные композиции на основе сивушного масла с добавлением формальдегида – 20,0 %, метилацетата – 10,0 %, ацетона – 13,0 %, ацетонитрила – 5,0 %, уротропина – 2,0 % и испытаны в качестве октаноповышающих добавок. Установлено, что добавка этих композиций в количестве 5 – 8 % об. позволяет повысить октановое число бензина до 7 единиц.

Основные результаты исследования. Изучен метод разделения сивушного масла на индивидуальные компоненты, найдены оптимальных условий разделения.

Проведено систематическое исследование в области переработки сивушного масла – отхода биохимических производств.

Установлено, что в среднем при отсаливании и фракционировании 1 т сивушного масла можно получить: изоамилового спирта (450 – 470,0 кг);

изобутилового спирта (98,0 – 106,0 кг); пропилового спирта (45,0 – 55,0 кг); этилового спирта (85,5%-ного 60,0 – 66,0 кг); остатков куба (23,0 – 28,0 кг), потреи при этом составляют более 8 % от количества спиртов и сивушном масле.

Разработана ресурсосберегающая технология получения алкилацетатов путем непрерывного взаимодействия уксусной кислоты с сивушным маслом в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов кислого характера с одновременной отгонкой образовавшегося алкилацетата при различном интервале температур. Установлены оптимальные концентрации и соотношение исходных веществ.

Апробация работы. Основные результаты исследования доложены и обсуждены на республиканской научно-технической конференции:

Опубликованность результатов. По теме магистерской диссертации опубликованы 2 тезисов докладов на различных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на страницах машинописного текста, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, указателя литературы из 41 наименований и приложения.

Глава I ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Разделение и использование органических ингредиентов входящих в состав сивушного масла

Сивушное масло используют в основном как сырье для получения чистых высших спиртов (амилового, бутилового и пропилового), которые применяют в органическом синтезе, при изготовлении медицинских препаратов и душистых веществ, как растворители в лакокрасочной промышленности, как экстрагенты и поверхностно-активные вещества.

Известен способ, позволяющий выделить и использовать все органические ингредиенты сивушного масла [1]. В основе данного способа лежит принцип многостадийной ректификации, разделение на фракции исходного сивушного масла, применение толуола в качестве азеотропного реагента. Довыделения изоамилового спирта проводят три стадии ректификации. При переработке головной фракции при температуре до 84°C 20 масс. % отбрасывают, а следующую фракцию при температуре 84-87°C (около 15 % от массы) отправляют на повторную переработку.

Недостатками данного способа являются большая энергоемкость (шесть стадий), низкая скорость процесса, громоздкое аппаратное оформление, применение дорогостоящего реагента толуола (в десять раз дороже сивушного масла).

Описывается способ переработки сивушного масла производства этилового спирта путем ректификации при повышенной температуре, отличающийся тем, что процесс ведут на ректификационной установке, состоящей из куба-испарителя, ректификационного аппарата, холодильника, делителя флегмы и сепаратора, путем отгонки головной фракции сивушного масла до начала расслоения компонентов в сепараторе, азеотропной сушкой содержимого куба-испарителя и перегонкой оставшейся массы с получением технического изоамилового спирта или продукта высшего качества. Технический результат – создание способа, позволяющего выделять и использовать все органические ингредиенты, в том числе и низкокипящие

фракции [2].

Недостатком описанного выше способа является сжигание низкокипящей фракции сивушного масла, что составляет до 40 % массы сивушного масла.

Один из вариантов переработки сивушного масла [3] предусматривает предварительное смешение его с ароматическими соединениями (бензолом, толуолом, ксилолами) и переработку этой смеси, как указывалось выше, т.е. через стадии азеотропной сушки и ректификации. Этот вариант переработки используют в том случае, когда требуется получение технического изоамилового спирта, предназначенного для применения в составе смесевых растворителей.

Предлагается переработка сивушного масла, являющегося многотоннажным отходом спиртовой промышленности в высокоэффективный компонент смесевых растворителей, повышенного качества, с низкой себестоимостью и высоким выходом продукта [4]. Переработку сивушного масла производства этилового спирта осуществляют этерификацией ледяной уксусной кислотой в присутствии катализатора серной кислоты, нейтрализацией, причем этерификацию проводят при кипении реакционной смеси и непрерывном отделении воды с использованием флорентины. Отделяют полученный продукт от катализатора под вакуумом при температуре не выше 110°C, подвергают отдельной нейтрализации, полученный продукт и катализатор, затем полученный продукт дополнительно осушают.

Патентуется способ получения изоамилового спирта (I) из предварительно отработанных щелочами сивушных масел перегонкой во вращающемся пленочный испарителе, где при времени пребывания до 1 мин и температуре до 448 К происходит отделение I от вещества с более высокой температурой кипения [5]. Пары I и др. веществ поступают в первую дистилляционную колонну происходит отгонка веществ с более низкой температурой кипения, включая воду. Оставшуюся смесь подают во

вторую дистиляционную колонну, в которой оставляют I высокой чистоты. Кубовый остаток, содержащий I и вещества с более высокой температуры кипения, возвращают в пленочный испаритель. При таком способе снижаются затраты на оборудовании и расход энергии и повышается качество I. Пример 50 кг/час сивушных масел предварительно обработанных щелочами и содержащих 12,1 % этилового спирта, 12,1 % н-пропанола, 13,2 % изобутанола, 0,3 % н-бутанола, 49,35 % веществ с более высокой температуры кипения и солей и 8 % воды, подают во вращающийся пленочный испаритель с поверхностью теплообмена 0,125 м², где в течении 36 сек при температуре 435 К происходит испарение 44 кг/час смеси указанных веществ и образование 6 кг/час кубового остатка, состоящего, в основном, из веществ с более высокой температуры кипения, солей и I. Пары поступают в первую секцию дистиляционной колонки, где при поддержании флегмового числа 165 кг/час отгоняют 22 кг/час смеси этанола, н-пропанола, бутанола, изобутанола и воды и получают 22 кг/час кубового остатка, содержащего 98,6 % I. Остаток направляют во вторую секцию дистиляционной колонки, где при поддержании флегмового числа 8 кг/час отгоняют 20 кг/час изоамилового спирта чистотой 99,54 %. Кубовый остаток в количестве 2 кг/час с содержанием 90,3 % возвращают в пленочный испаритель.

В работе Артюхов В.Г. и др. изучен состав сивушного спирта и определено, что в зависимости от некоторых факторов состав его переменный: основными компонентами сивушного спирта являются этиловый спирт, воды и высшие спирты [6]. В небольших количествах обнаружены альдегиды, кислоты, эфиры. Исследованы компоненты сивушного спирта при ректификации. Получены исходные данные для разработки технологической схемы.

Одним из перспективных методов для разделения спиртов предлагается композитные мембраны на основе полиэлектролитного комплекса [7]. Описаны используемые в промышленности технологические,

схемы разделения водно-спиртовых смесей (на примере этилового спирта). При этом отмечается, что наибольший интерес представляют комбинированные схемы, сочетающиеся с ректификацией. На основании анализа литературных данных сформулирована цель и определены задачи исследования.

Предлагается усовершенствованный способ выделения изоамилового спирта из кубового остатка – сивушного масла, производства этилового спирта, предназначенного для применения в органическом синтезе, получения медпрепаратов – корвалола, валидола, изовалериановой кислоты, в рецептуре смесевых растворителей, при флотации металлов, в составе тормозной жидкости и определении жирности молока.

В этом случае сивушное масло подвергается разгонке с получением смеси различных спиртов и воды, которая применяется в качестве компонента флотирующего состава.

Недостатками данного способа является низкое качество получаемого продукта (более 5 % воды и нерегламентированный состав смеси), ограничивающее область применения.

Изучен способ получения изоамилового спирта повышенного качества и его смесей с другими алифатическими спиртами. Поставленная цель достигается путем проведения ректификации при температуре куба до 130°C (начало отгонки низкокипящей фракции около 80°C) до содержания примесей с температурой кипения ниже 130°C не более 1 % по массе изоамилового спирта и прямой перегонкой полученного куба.

Способ выделения изоамилового спирта может осуществляться в промышленном масштабе как периодическим, так и непрерывным вариантом.

Работах [8-18] сивушное масло, подлежащее разгонке, вначале предлагается очищать для обеспечения высокого качества полученных продуктов, затем обезвоживать, что позволяет вести фракционное разделение по непрерывной схеме с выделением чистых спиртов.

Для очистки сивушного масла от ряда примесей (кислот, эфиров, альдегидов, азотистых и сернистых соединений, пиридина и других примесей) его обрабатывают щелочью в реакторах-подогревателях и затем подвергают перегонке с водяным паром. Продукты связывания и разрушения выводят с кубовым погоном в процессе последующей перегонки. После щелочной обработки и перегонки в дистилляте получается прозрачное, не загрязненное взвесями сивушное масло, в котором, по данным производственных опытов, кислот нет, эфиров 50 – 100 мг/л, альдегидов нет, непредельных в пересчете на бром не более 0,01 г на 100 г продукта.

Для обезвоживания сивушное масло подвергают азеотропно-экстрактивной ректификации на непрерывно действующей колонне.

В качестве разделяющего агента используют изоамиловый спирт; который образует с водой гетерогенные дистилляты с содержанием воды до 49 %. Вместе с тем изоамиловый спирт является естественным компонентом сивушного масла.

Для выделения чистых спиртов используют непрерывно действующие ректификационные колонны, на которых достигается четкое фракционное разделение практически безводной смеси спиртов.

На первом этапе выделяют изоамиловый спирт, содержание которого в сивушном масле более 55 %. Это позволяет резко уменьшить дальнейший объем перерабатываемого погона и тем самым уменьшить габариты аппаратуры и сократить затраты на фракционирование.

На втором этапе вместе с этиловым спиртом выделяются и многие летучие головные примеси, в том числе остатки эфиров, аминов, а также остатки воды, небольшое количество которой не отделилось при обезвоживании (нарушение режима). Выделение этанола на втором этапе позволяет предупредить дальнейшее нарушение технологии фракционирования и стабилизировать работу колонны разделения н-пропилового и изобутилового спиртов.

На третьем этапе разделяют н-пропиловый и изобутиловый спирты. Предусмотрено, что н-пропанол для исключения загрязнений этанолом и легколетучими примесями подвергается патеризации отбирается в жидком виде с верхних тарелок, а часть погона конденсатора этой колонны возвращается в колонну выделения этилового спирта.

Описана также технологическая схема производства изоамилового, изобутилового и н-пропилового спиртов из сивушного масла.

Выделение спиртов из сивушного масла осуществляют на пятиколонном ректификационном аппарате. Сивушное масло для переработки поступает в напорную емкость, откуда его направляют для подогрева в холодильник изоамилового спирта. При этом используют тепло отбираемого продукта для подогрева сырья. Подогретое сивушное масло затем направляют в смеситель, в который одновременно из напорного чана поступает приготовленный на воде (лютере) раствор щелочи. Из смесителя сивушное масло со щелочью выводят в реактор-подогреватель. В реакторе сивушное масло подогревают до температуры 85 – 90°C, выдерживают в течение 40 – 45 мин (достаточно для связывания кислот, разрушения эфиров и других примесей). Из реактора сивушное масло поступает на верхнюю тарелку выварной колонны. Колонна должна иметь 15 – 20 тарелок. В процессе перегонки с водяным паром в этой колонне сивушное масло освобождается от связанных и разрушенных щелочью примесей. Спиртовые компоненты сивушного масла отгоняют с водяными парами. Спирто-водяной дистиллят из дефлегматора поступает в разделительный сосуд, где он расслаивается. От верхнего слоя очищенное сивушное масло направляют в колонну обезвоживания, а нижний, водный, возвращают на верхнюю тарелку колонны или в напорный сборник щелочи. В колонне для обезвоживания сивушного масла должно быть 30 – 35 тарелок, в том числе 10 тарелок в зоне экстракции. Очищенное сивушное масло поступает на десятую тарелку 4 (считая сверху). На верхнюю тарелку вводят разделяющий агент изоамиловый спирт.

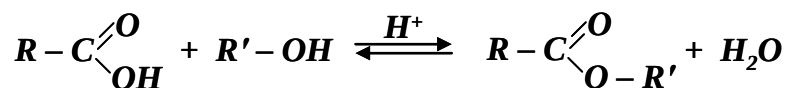
1.2 Методы получения сложных эфиров, способы их очистки

Сложные эфиры получаемые на основе спиртов и карбоновых кислот представляют большой интерес и применяются как растворители природных смол в лакокрасочной и других отраслях промышленности. Эфиры высших карбоновых кислот используются как пластификаторы. Некоторые эфиры являются полупродуктами для различных синтезов.

Синтетическим методам получения сложных эфиров, способам их очистки и разделения, а также изучению их физико-химических свойств посвящен ряд работ.

Часто требуется получать сложные эфиры карбоновых кислот из спиртов, трудно реагирующих с кислотами. Сложные эфиры низших карбоновых кислот – жидкости. Они обладают, большей частью, фруктовым или фруктово-ягодным запахом. Благодаря этому некоторые из них используются в пищевой промышленности для приготовления искусственных фруктовых эссенций и др.

До настоящего времени наиболее распространенным способом получения сложных эфиров является этерификация карбоновых кислот спиртами. Доказано, что реакция этерификации катализируется кислотами. В присутствии кислот скорость реакции значительно возрастает. Кислота активирует карбоксильную группу и облегчает атаку слабо-нуклеофильного реагента – спирта [19].



Закономерности реакции этерификации изучены Н.А. Меншуткиным. Он установил, что с повышением молекулярного веса первичных спиртов скорость реакции уменьшается; изомерные спирты этерифицируются с различной скоростью: первичные – быстрее, третичные – медленнее.

Этерификацию можно проводить в жидкой или паровой фазе. В жидкой фазе ее проводят в тарельчатой колонне, обогреваемой в нижней части глухим паром. Колонна орошается этерифицируемой смесью и серной

кислотой. При парофазной этерификации пары кислоты и спирта, взятого в избытке, пропускают при 280-300°C над твердым катализатором (ThO_2 , TiO_2 и др.). Выход эфиров низших карбоновых кислот в обеих фазах достигает 95 % [20].

Условиями нормального протекания реакции этерификации является большой избыток одного из реагирующих компонентов и быстрый отвод образующихся продуктов из зоны реакции в присутствии кислот или оснований.

Английские ученые на примере этерификации олеиновой кислоты и AcOH этанолом исследовали возможность повышения конверсии кислот путем удаления образующейся воды через водопроницаемые мембраны. Реакции проведены в ректификационной колонне емкостью 100 мл с круглым дном и мембраной (19 см^2) при молярном соотношении этанол : кислота 2 – 3:1 и температуре 75°C для AcOH и 60°C для олеиновой кислоты. Определена скорость диффузии паров через мембраны (Q в $\text{кг}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$) и α (вес. соотношение вода: этанол за мембраной, отнесенное к соотношению в исходной смеси) [21].

Краснобаева В.С. и другие исследовали возможность получения виниловых олигомеров из неполных аллиловых эфиров полиолов и многоосновных карбоновых кислот с применением гетерогенных Кт: катионитов марки КУ-2, КУ-23 и синтетических цеолитов типа NaA, NaX, NaY, CaA, CaX. Найдены оптимальные условия получения аллиловых эфиров. Проведено сопоставление способов синтеза с различными Кт: катионитами, цеолитами и H_2SO_4 . Показано, что цеолиты имеют ряд преимуществ перед другими Кт реакции получения сложных эфиров [22].

Японскими учеными Ито Юкиёси и др., сложные эфиры формулы RCOOR' [R-винил, изо-Pr или Pr, $\text{R}'=\text{Et}$ (если R-винил) или Me] получены взаимодействием кислоты RCOOH со спиртом в присутствии Кт. Способ характеризуется применением избытка кислоты по отношению к спирту. Реакционную смесь в растворе, освобожденном от Кт, направляют в первую дистилляционную колонну (ДК). Из верхней части первой ДК отбирают

азеотропную смесь непрореагировавшего спирта и образовавшегося эфира, которую возвращают в реактор, а из нижней части ДК раствор направляют во вторую ДК. Из верхней части второй ДК отбирают чистый эфир, а в качестве основной фракции отводят азеотропную смесь сложного эфира с водой, последнюю – в качестве рефлекса в верхнюю часть второй ДК, а из нижней части второй ДК раствор переводят в реактор [23-25].

Носовский Ю.Е. и др. [26] описали получение сложных эфиров $C_6 - C_{18}$ – карбоновых кислот. Этерификацией получают соответствующие кислоты или ангидриды $C_4 - C_6$ - алифатическими спиртами нормального, изостроения или смеси этих спиртов при нагревании в присутствии, в качестве Кт, H_2SO_4 либо органической кислоты. Раствор последней в указанном спирте или смеси спиртов предварительно обрабатывают активированным углем, взятым в количестве 1 – 100 % от веса Кт, при 20 – 120°C.

Соколовым В.П. и другими [27] предложен способ получения соединений формулы $RCOOR^1$ ($R = C_7H_{15} - C_{15}H_{31}$, $R^1 = Me - C_8H_{17}$) взаимодействием соответствующего спирта с кислотой при температуре 60-70° в присутствии $Bг_2$ и в качестве Кт – хлорида металла переменной валентности или хлорида металла I и II группы периодической системы в количестве 3-4 % от веса кислоты, при молярном соотношении кислота: $Bг_2$ 1: 0,08 – 0,13.

Описано получение сложных эфиров [28]; их получают взаимодействием алифатической или ароматической поликарбоновой кислоты (или ее ангидрида) со спиртом (лучше ациклический одноатомный спирт $C_1 - C_{13}$) в присутствии или отсутствии Кт, нерастворимого в реакционной смеси, затем из смеси отгоняют непрореагировавший спирт, неочищенный СЭ подвергают термической обработке при 160–340°C в течение 0,1–3 часа, обрабатывают адсорбентом при 30–150°C в течение менее 5 часов, отделяют жидкую фазу, перегоняют, получают чистый СЭ. Тепловую обработку лучше проводить при пониженном давлении с одновременной отгонкой образующейся поликарбоновой кислоты, а также в атмосфере инертного газа. В качестве адсорбента используют оксиды Na, Mg, Al, Si, Fe, Ca карбонаты Na, Mg,

$\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, NaHCO_3 или их смеси. Твердый остаток после отделения жидкой фазы при $400 - 900^\circ\text{C}$ возвращают в процесс в качестве адсорбента и/или Кт этерификации.

Японские ученые обрабатывали спирты карбоновыми кислотами. Образующуюся воду отгоняли в виде азеотропы с избытком спирта, пары направляли в холодильник, откуда конденсат поступал в разделитель, из которого спирт возвращался в реактор. Способ усовершенствован тем, что спирт контактирует противотоком с азеотропной смесью, находящейся в разделителе [29].

Карбоновые кислоты японские ученые обрабатывали соединениями формулы $\text{ROCOON}=\text{C}(\text{X})\text{Y}$ ($\text{R}=\text{Me}$, Et, изо-Вц, трет- C_5H_{16} , Cl_3CCH_2 , аллил, Ph, $\text{p-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, 2,4,5- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_2$, пента-хлорфенил или бензил; X и Y: электроотрицательные группы, желательно $\text{X} = \text{CH}$ или COOEt , $\text{Y} = \text{CONH}_2$ или COOEt) в присутствии основания и инертного растворителя при температуре $< 20^\circ\text{C}$. $\text{ROCOON}=\text{C}(\text{X})\text{Y}$ являются новыми соединениями и могут быть получены: а) реакцией ROH с $\text{ZCOON}=\text{C}(\text{X})\text{Y}$ (Z-галоид) или б) реакцией ROCOZ^1 (Z^1 -галоид) с $\text{HONC}(\text{X})\text{Y}$. Этерификация протекает с высокими выходами в мягких условиях [30].

Описан [31] способ получения сложных эфиров карбоновых кислот этерификацией кислот спиртами. В качестве Кта берут 0,01-3 части $\text{Q}(\text{SO}_3\text{H})_2$ [$\text{Q}=(\text{CH}_2)_n$, где $n = 1-3$, лучше $n=2$] на 100 г органической кислоты. Реакцию ведут при пониженном давлении и температуре $150-250^\circ\text{C}$ в течение 1-4 часа в избытке спирта [алканола C_4-C_{10} , $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$, $\text{RCHONCH}_2\text{OH}$, где $\text{R}=\text{H}$, Me, Et]; в качестве органических кислот берут ароматические (PhCOOH , фталевые), предельные (адипиновая, себациновая) или непредельные (малеиновая, фумаровая) кислоты, высокомолекулярные кислоты (стеариновая, олеиновая) чаще фталевую кислоту или ее ангидрид.

Сорокина И.А. и другие предложили способ получения сложных эфиров этерификацией моно- или поликарбоновых кислот алифатического и ароматического строения или их ангидридов одно- или двухатомными

спиртами нормального или изостроения C_4 - C_{15} или их смесями при температуре 150-250°C и давлении 760 ± 2 мм в присутствии каталитической системы, состоящей из тетраалкилтитаната и промотирующей добавки N-оксипиридина при соотношении тетраалкил-титанат: N-оксипиридин 1-10000:1. Каталитическую систему используют в количестве 0,02-5 % от массы исходной кислоты [32]. Недостатком данного способа является применение малодоступных катализаторов.

Носовский Ю.Э., Шик В.Н. и другие [33] предложили способ получения сложных эфиров этерификацией алифатической и ароматической дикарбоновой кислоты или ее ангидрида с C_6 - C_{18} алифатическим спиртом нормального или изостроения с C_4 - C_{12} или смесью указанных спиртов. Этерификацию проводят сначала взаимодействием соответствующих кислот и спирта при 90-140°C и давлении от атмосферного до 100 мм, в течение 0,1-2 часов, после чего к полученной реакционной массе добавляют кислый Кт, и процесс проводят при температуре 100-108°C и давлении от атмосферного до 20 мм.рт.ст.

Японские ученые Адзума Масахито и другие получили сложные эфиры, пригодные в качестве пластификаторов, реакцией карбоновых кислот или их ангидридов со спиртами с применением тетраалкилтитаната или его полимера формулы $RO[Ti(OR)_2O]_{nR}$ (R-низший алкил, $n > 2$, чаще 2-10) в качестве Кт и прибавлением воды в количестве < 6 % к реакционной смеси при нагревании для гидролиза Кт. Из реакционной системы выделяют гидролизат, нейтрализуют щелочью, а также СЭ [34]. Применение сложного металлоорганического катализатора ограничивает возможность использования данного метода в промышленности.

В работе [35] немецкие ученые (Weber Jurgен и др.) этерифицировали метанол монокарбоновой кислотой C_1 - C_5 в присутствии Кт в среде инертного теплоносителя при температуре $> 110^\circ C$ и на $10-100^\circ C >$ температуры кипения получаемого метилового эфира. Молярное соотношение кислота: метанол 1:1-5. В качестве Кт применяют H_3PO_4 , $MeSO_3H$, лучше -

концентрированная серная кислота.

Карбоновая кислота (AcOH , EtCOOH , PrCOOH), реагирует с ROH (R = алкил $\text{C}_1\text{-C}_6$) с образованием эфиров в присутствии SOCl_2 (0,1-0,5 экв от количества кислоты). Реакция этерификации инициируется катализатором. Для количественного выхода целевого эфира используют избыток спирта, способ не требует удаления образующейся воды [36].

Имеется ряд работ [37-44], посвященных получению сложных эфиров с использованием разных катализаторов.

Исследована каталитическая этерификация (88-96 %) непредельных двухосновных галогенозамещенных алифатических кислот, содержащих в цепи CN- и CO группы или мостики O , N и S . Найдено, что кислоты с двойной связью, сопряженные с карбоксильной группой, двухосновные кислоты с мостиковыми NH- и S- группами и фумаровая кислота в реакцию не вступают. Сила влияния заместителя на этерификацию одноосновных кислот падает в ряду $\text{Cl} > \text{Br} > \text{J} \sim \text{COOH} > \text{CN} > \text{C} - \text{C}$. Катализатором этерификации могут служить хлориды металлов I, II, III групп, металлов переменной валентности и галогениды солей аммония [45].

Предложен ряд способов получения ацетатов этерификацией уксусной кислоты бутанолом, изо-бутанолом, пропанолом в реакционном и ректификационном аппарате в присутствии, в качестве Kt , H_2SO_4 с получением расслаивающегося дистиллята, нижний водный слой которого выводят из системы, а эфиросодержащий верхний возвращают в KЛ ректификации в качестве флегмы. Процесс ведут с дополнительным выводом бокового погона, отбираемого на высоте KЛ 0,5-0,9 высоты, считая от низа KЛ . Нижний водный слой последней, содержащий 13-26 % от общей массы, отбираемой в процессе воды, выводят из системы, а верхний, эфиросодержащий, возвращают в KЛ [46-48].

Для непрерывного получения ЭА реакцией AcOH с этанолом, с использованием ионитовых Kt при одновременной отгонке продуктов реакции, AcOH и спирт вводят в реакционное пространство. Непрерывно

вводимая верхняя струя содержит этанол и AcOH , а противоток - образующиеся эфиры. Отобранный из верхней части РП продукт отстаивают. Целевой продукт выделяют известными методами [49].

Американскими учеными Ellgen Paul Clifford и Bhasin Madan Mohan предложен [50] способ получения этанола, уксусной кислоты и ацетальдегида из синтеза газа с каталитическими селективными кислородосодержащими соединениями, C_2 (этанол, AcOH и MeCHO) реакцией синтез-газа, состоящего из CO и H_2 , в присутствии Rh в комбинации с Mo , W или их смесью, при температуре $150\text{-}450^\circ\text{C}$, давлении $1,05\text{-}700$ атм., молярном отношении водород : CO $120\text{-}1:1\text{-}200$ и объемной скорости $> 10^3 \text{ час}^{-1}$. В этих условиях поглощение CO составляет $> 10 \%$, а количество этанола, AcOH и/или MeHCO составляет в сумме $> 50 \%$. Кт может содержать также Mn . Кт используют на носителе СГ , отношение Mo и/или W : $\text{Rh} < 1:1000$, количество Кт на носителе $0,01\text{-}25 \%$.

Польские ученые (Terelak Kazimierz и другие) получили ЭА непрерывной этерификацией уксусной кислоты сульфитным спиртом, содержащим этанол и метанол, в кубе ректификационной КЛ в присутствии H_2SO_4 (Кт). В кубе, помимо этанола и уксусной кислоты, содержится $10\text{-}25 \%$ ЭА, $2\text{-}4 \%$ воды и $0,2\text{-}1 \%$ H_2SO_4 . Образующийся продукт поступает в ректификационную КЛ, орошаемую флегмой влажного ЭА [51].

Изобретение относится к способам получения сложных эфиров, в частности этилацетата, которое находит широкое применение в химической, лакокрасочной, резинотехнической и пищевой промышленности.

Известен способ получения этилацетата конденсацией уксусного альдегида в присутствии триэтилата алюминия по реакции Тищенко [42]. Недостатком этого способа является применение катализатора сложного состава и низкий выход (50%) этилацетата.

Из описанных в литературе способов получения этилацетата по технической сущности и достигаемому результату можно отметить получение этилацетата из уксусной кислоты и этилового спирта в присутствии

серной кислоты [53]. Способу получения этилацетата этерификацией уксусной кислоты этанолом присущи недостатки: средний выход этилацетата (62 %); периодичность процесса; применение большого количества сильно коррозирующего вещества - серной кислоты (около 25 % от количества уксусной кислоты) и образование больших количеств отходов.

Способу получения этилацетата конденсацией уксусной кислоты этиленом [54] присущи недостатки: применение большого количества концентрированной серной кислоты (0,46 моль на 1 моль уксусной кислоты); проведение процесса при высоком давлении (77,3 атм.) и относительно высокой температуре (150°C).

Авторы работы [55] предлагают изобретение относящийся к усовершенствованному способу получения сложного эфира по реакции 1-олефина с монокарбоновой кислотой и водой в паровой фазе в присутствии нанесенного на силикагель гетерополикислотного катализатора, в котором носитель - силикагель находится в виде гранул, гранулы были подвергнуты обработке водяным паром при температуре, составляющей от 100 до 300° в течение периода времени, составляющего от 0,1 до 200 часов, перед или одновременно с нанесением гетерополикислоты на носитель. Изобретение также относится к нанесенному на силикагель гетерополикислотному катализатору и к способу его получения, в котором носитель получают путем обработки гранул силикагеля водяным паром при температуре, составляющей от 100 до 300° в течение периода времени, составляющего от 0,1 до 200 часов, перед или одновременно с нанесением гетерополикислоты на носитель. Использование такого катализатора в способе получения сложного эфира по реакции 1-олефина с монокарбоновой кислотой и водой в паровой фазе позволяет снизить содержание метилэтилкетона в продуктах.

Предлагают способ получения альфа,бета-ненасыщенного эфира, содержащего термически расщепляющийся ацеталь в присутствии катализатора, включающего апатит $(M)[5-y](H_2O)_4[y](ZO_4)[3-y](X)[1-y]$, где M=один из группы Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Mn, и Cd; и Z=один из группы,

включающей Р, As и Sb, X=ОН, F, Cl, Br, I и At, $0 \leq y < 1$ [56].

Публикуется способ синтеза сложных эфиров [57] состоящей в том, что проводят метилирование микроколичеств органической кислоты, причем синтез диазометана и метилирование проводят в одном герметичном реакторе, состоящем из двух частей, где в одной части реактора получают диазометан путем добавления заданного объема хлороформа к смеси гидроксида калия в этаноле и гидразингидрата, и метилирование проводят в другой части реактора, где находится раствор органической кислоты, и куда из первой части реактора поступает газообразный диазометан, при этом заданный объем хлороформа добавляют постепенно порциями величиной не более 0,1 мл за 1 мин до появления светло-желтой окраски изопропанольного раствора с последующей выдержкой в течение не менее 10 мин, а избыток диазометана и другие летучие примеси из раствора удаляют путем быстрого их испарения в результате выдержки раствора в вакууме. Технический результат - разработка способа метилирования микроколичеств органических кислот для их определения в растворе методом ГЖХ, что позволяет градуировать аналитические приборы с большей точностью.

Предложен непрерывный способ этерификации свободных ЖК (СЖК), содержащихся в растительных и животных жирах, спиртами в присутствии гетерогенных кислотных катализаторов (КТ). Способ включает стадии: 1) отделение СЖК от остального сырья, 2) перезетерификация не содержащего СЖК сырья с образованием алкильных эфиров ЖК, 3) взаимодействие СЖК со спиртами в присутствии ≥ 1 кислотного КТ на твердом носителе, 4) отделение образовавшихся на стадии 3 воды и непревращенного спирта, 5) реакция полученного на ст. > продукта со спиртами в присутствии КТ, 6) смешение продуктов стадии 3 и/или 5 с полученными на стадии 1 остатком сырья или на стадии 2 алкиловыми эфирами [58].

Предлагается [59] усовершенствованный способ получения диалкилового эфира нафталиндикарбоновой кислоты, использующегося для получения различных полимерных материалов, таких как полиэфиры или

полиамиды, из жидкофазной реакционной смеси, содержащей низкомолекулярный спирт, нафталиндикарбоновую кислоту, и материал, содержащий полиэтиленнафталат, при массовом соотношении спирта и кислоты от 1:1 до 10:1, при температуре в интервале от 260 до 370 °С и давлении в интервале от 5 до 250 атм. абс. Способ позволяет получить высокоочищенный NDC.

Описаны характеристики пленкоподобных мембран на основе цеолита NaA, синтезированных в лаборатории путем безматричного затравочного гидротермального процесса, направленного на дегидратацию смесей н-пентанол/вода и н-пентанол /вода /ДНПЭ (ДНПЭ : ди-н-пентилэфир, $C_{10}H_{22}O$). ДНПЭ является линейным симм. простым эфиром, который м. б. использован в качестве примешиваемой добавки в конверсионные дизельные топлива и который м. б. получен из исходного С[4]-сырья через н-пентанол, полученный в свою очередь путем селективного гидроформилирования линейных бутенов. мембран показали селективность вплоть до 3000 при дегидратации бинарных смесей н-пентанол/вода, и вода/ДНПЭ и н-пентанол/ДНПЭ селективности, приближающиеся к бесконечности (т. е., ДНПЭ не подвергается первапорации), при дегидратации тройных смесей н-пентанол /вода/ ДНПЭ. На основе представленных результатов разделения и использования данных по кинетике эксперим. реакций обсуждена применимость РК с МБ на основе цеолита NaA для проведения жидкофазной реакции этерификации н-пентанола в ДНПЭ, катализируемой ионообм. сульфированными смолами. Эти КТ страдают от сильной деактивации при протекании реакции вследствие генерации воды [60].

Предлагается полифункциональный кислотный катализатор для процесса этерификации на основе силикагеля и оксидов алюминия и цинка [61]. Изучена реакция синтеза этил-трет-бутилового эфира из этанола и изобутилена на силикагелях, модифицированных ZrO и Al_2O_3 . Показано, что с увеличением кислотности поверхности модифицированных силикагелей наблюдается уменьшение частоты оборотов (TOF) реакции. Установлена

взаимосвязь между TOF реакции и фрактальной размерностью катализатора. Показано, что TOF реакции уменьшается с увеличением фрактальной размерности катализатора.

Предложен способ [62] гетерогенно-каталитической этерификации (мет)акриловой кислоты оксиалкилированными полиолами, содержащими ≥ 3 свободные OH-группы в молекуле в присутствии катионита или кислотного цеолита в качестве катализатора. Полученные эфиры предлагается использовать для синтеза уретанакрилатов находящих применение как связующее, отверждающееся при облучении.

Российскими учеными публикуется способ получения уксусной кислоты и/или ее эфира или ангидрида, который включает контактирование метанола и/или его реакционноспособного производного, выбранного из металицетата и диметилового эфира, с монооксидом углерода в присутствии катализатора при температуре в интервале от 250 до 600° и под давлением в интервале от 10 до 200 бар и где содержание йодида в метаноле и/или его реакционноспособном производном, монооксиде углерода и катализаторе составляет меньше 500 час/млн, где катализатор состоит по существу из морденита, который в качестве каркасных элементов включает кремний, алюминий и один или несколько из других элементов, выбранных из галлия и бора, и в котором ионообменом или иным способом введены медь, никель, иридий, родий или кобальт. Способ обеспечивает повышенную селективность в отношении целевого продукта и/или повышенную стабильность катализатора [63].

Предлагают в качестве катализатора соединение циркония формулы $Zr(OR)_n(OR\{1\})_m$ [I R=(замещенный) алкил, R {1} = (замещенный) алкил, (замещенный) арил, $1 \leq n \leq 4$], например, R=бензил, замещенный галогеном, пропаргилом, метилом, метоксилом, фенилом, феноксигруппой, метоксиметилом. Соединение I используют при получении эфиров карбоновых кислот из мооядерного спирта и одноосновной кислоты, например, циклопропанкарбоновой кислоты [64].

1.3 Кислородсодержащие октаноповышающие добавки

Среди известных октаноповышающих добавок широкое применение нашли кислородсодержащие соединения – оксигенаты; спирты – метиловый, этиловый, изопропиловый, трет-бутиловый; простые эфиры – метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ), амил-трет-бутиловый эфир (АТБЭ), диизопропиловый эфир (ДИПЭ) и др., характеризующиеся большой экологической чистотой, возможностью производства из доступного сырья. Они повышают октановую характеристику топлив, регулируют их испаряемость [65]. В таблице 1.5 приведены: октановое число ($ОЧИ + ОЧМ/2$), теплота сгорания и плотность некоторых кислородсодержащих добавок. При использовании кислородсодержащих добавок в бензине растет содержание кислорода, способствующего дожигу оксида углерода в диоксид.

Таблица 1.1

Среднее октановое число некоторых кислородсодержащих соединений [66]

№	Топливо	Содержание октанового числа ($ОЧИ+ОЧМ$)/2	Теплота сгорания, МДЖ/кг	Плотность $кг/м^3$
1	Метанол	101	22,7	790
2	Этанол	101	26,9	790
3	Изопропанол	101	33,3	790
4	Втор-бутанол	99	35,2	800
5	Трет-бутанол	100	35,2	800
6	Смесь спиртов	106	-	800
7	Метил-трет-бутиловый эфир	108	40,2	750
8	Этил-трет-бутиловый эфир	111	43,7	740
9	Метил-трет-амиловый эфир	102	40,4	740
10	Бензин	87	47,0	740

Эфиры, по сравнению со спиртами, обладают рядом преимуществ. Применение этанола нецелесообразно. Он создает трудности в плане превышения норм давления насыщенных паров, особенно в летний период. Хотя метанол является самым доступным и дешевым среди известных спиртов, он не приемлем из-за соображений экологии и большой растворимости в воде. Преимущество эфиров перед спиртами в том, что последние имеют достаточно высокие октановые числа и низкое давление насыщенных паров. Они заменяют ароматику и бутанов в составе бензинов. Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) наиболее широко применяется в практике. Его добавка к автобензинам снижает содержание оксида углерода (до 27 %) и углеводородов в выхлопных газах автомобилей. Проведенные испытания на Ферганском НПЗ показали, что наиболее экономичной является добавка МТБЭ в количестве около 11 %. В США разрешено применять МТБЭ в компаундированных бензинах до 15% об., что соответствует 2,7 % массе кислорода.

В некоторых странах, в связи со случаями загрязнения грунтовых вод с МТБЭ, вследствие несоответствия резервуарного парка подземного хранения бензина, развернулась компания по ограничению и даже исключению использования этого оксигената. Аналитическая компания SRJ In International связывает отмеченные факты с проблемой совершенствования резервуарного парка. В настоящее время в России МТБЭ вырабатывается в количестве 400 тыс. тонн в год.

Хотя МТБЭ является самой эффективной добавкой с хорошими эксплуатационными характеристиками, производство её связано с рядом нюансов. Потребность Ферганского НПЗ в МТБЭ составляет около 100 тыс. тонн в год. В ОАО «Навоиазот» функционирует производство метанола мощностью 35 тыс. тонн в год.

На этом количестве можно получить МТБЭ до 80 тыс. тонн в год. ГАК «Узкимёсаноат» готовы наращивать мощности метанола до 100 тыс. тонн в год при наличии потребителя.

Технология производства МТБЭ несложна. Она основана на конденсации изобутилена с метанолом при температуре 90°C и давлении 0,2 МПа в присутствии катионита в H⁺ форме. Единственным препятствием для организации производства МТБЭ является отсутствие изобутилена в Республике.

В институте «Химтехнология» АН Украины предложена рецептура бензометанольной смеси БМС-15, опытная партия которого (ТУ-6-03-32-1-81) произведена Камбилевским химическим заводом и добавка АС-8 с использованием метанола и алифатических спиртов C₂ – C₄ из синтез – газа (температура – 300-400°C, давление 30 МПа, катализатор цинк-хромовый, с содержанием соединений калия). Смесь алифатических спиртов образуется из синтеза-газа по реакции Фишера-Тропша.

Состав АС-8, % масс.

Метанол	68,0-71,0
Этанол	2,5-2,0
Пропанол	3,5-3,0
Изобутанол	21,0-19,0
Спирты C ₅ и выше	4,5-3,5
Диметиловый эфир	не более 0,8
Вода	не более 0,2

Добавка АС-8 в базовый бензин А-72 в количестве 8,0 % приводит к повышению октанового числа последнего на 4,2 единицы.

Использование спиртов в смесях бензина, особенно метилового и этилового, приводит к значительному росту давления насыщенных паров из-за высокой теплоты испарения, (66,7 кПа - который не соответствует ГОСТу), а затем образованию паровых пробок в бензопроводах автомобиля. Применение чистого метанола и этанола в качестве добавок к топливам также невозможно из-за их большой гигроскопичности.

Давления насыщенных паров, при смешивании с бензином у эфиров МТБЭ, ЭТБЭ, МТАЭ значительно лучше, что позволяет вводить легкие

углеводородные фракции в смесевое топливо и получать экологически чистые высокооктановые автомобильные бензины.

Кроме пониженного давления насыщенных паров спирты могут вызвать увеличение выбросов оксида азота и паров топлива, увеличить коррозию топливной системы, привести к разделению водной и органической фаз, что также способно негативно повлиять на работу автомобильного двигателя.

Основной проблемой является гигроскопичность спиртов и предрасположенность этилового спирта к расслоению с бензином, при наличии воды в смеси. Кроме того, сам этанол содержит 3,6 % химически связанной воды, удаление которой с помощью азеотропной ректификацией является сложной задачей, приводящее к удорожанию себестоимости топливной добавки. В связи с этим, следует принимать меры по усилению контроля за содержанием воды в добавке (содержание воды в ней не должно превышать 0,2 % об.) следить за установлением и четким соблюдением инструкций приготовления, транспортирования и хранения бензино - этанольных топлив. Незначительная потеря в теплоте сгорания этих топлив по сравнению с бензином, которая отражается на мощности, компенсируется увеличением КПД двигателя. Это, в свою очередь, объясняется большой глубиной протекания реакции сгорания за счет присутствия кислорода в добавке.

В связи с дефицитом традиционных нефтяных моторных топлив, метанол может служить наиболее потенциальным заменителем бензина и дешевой добавкой к ним среди возможных продуктов. Моторные топлива, содержащие до 20 % метанола, обладают хорошими антидетонационными свойствами, пониженным расходом горючего, меньшей эмиссией вредных веществ и улучшенными эксплуатационными свойствами по сравнению с чистым бензином [67, 68]. Кроме того, применение бензина с добавкой метанола не требует переделки топливной системы и поэтому метанол может использоваться как моторное топливо без видоизменения двигателя.

В Югославии проводились испытания бензинов содержащих 5, 10, 15 и

20 % метанола и 0,4-0,5 г/л антидетонационной присадок на основе тетраэтил- и тетраметилсвинца. При компаудировании использовались легкий бензин прямой перегонки, бензины риформинга и каталитического крекинга, содержащий до 45 % ароматических углеводородов. Определены физико-химическая характеристика, кривые разгонки бензина и их смесей с метанолом [69]. Установлено, что при введении метанола возрастает давление паров бензина на 0,02 МПа, а октановое число на 6-10 единиц. Результаты исследований позволили рекомендовать бензин, содержащий метанол к производству и потреблению.

Описан способ одновременного получения диизопропилового эфира и бензина реакцией углеводородов (пропан - пропилен) с водой в присутствии катализатора кислотной гидратации и этерификации (иониты, ЦТ-8, цеолиты) [70].

В результате реакции образуется смесь диизопропилового эфира, изопропанола, воды, углеводородов C_3 и высшие олефины. Смесь диизопропилового эфира углеводородов используют в качестве топлива.

В работе [71] описано, что использование этанола в бензине встречает в США серьезные возражения. Введение этанола повышает давление насыщенного пара бензина и соответственно, выделение веществ, способствующих образованию озона. В связи с этим, при использовании в качестве кислородсодержащей добавки, в частности этанола, необходимо дополнительно снизить летучесть бензина, что приводит к увеличению стоимости его производства. По мнениям других специалистов использование этанола в качестве добавки к бензину не приводит к снижению эмиссии вредных веществ из автомобилей.

Одна из наиболее эффективных октаноповышающих добавок, широко-применяемых в настоящее время в высокоразвитых странах, Российской Федерации и др., является метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ).

По свойствам МТБЭ близок к чистым бензинам, имеет высокое октановое число, нетоксичен. Он полностью смешивается с бензином и

почти нерастворим в воде. Бензины, содержащие МТБЭ даже в присутствии воды не обнаруживают фазового разделения в системе. Он имеет дорожное исследовательское октановое число – 135, моторное октановое число - 98-110 $(ОЧИ+ОЧМ)/2 = 106-122,1$.

По сравнению с другими углеводородными бензинами смесь бензина с 20% МТБЭ при применении в двигателях внутреннего сгорания дает резкое повышение дорожного октанового числа при низких скоростях, не различая в расходах бензина и развиваемой мощности, нет проблемы замерзания горючего, отсутствует коррозия и др. При применении МТБЭ снижается загрязнение окружающей среды вредными газами оксид углерода, полиядерными канцерогенными ароматическими веществами. Токсикологические испытания показали, что МТБЭ не оказывает влияния на окружающую среду.

В работах [69, 70] анализируется возможность производства МТБЭ в США, в т.ч. технологии и оборудования, используемые различными фирмами для этой цели, а также политические, экономические и технические аспекты использования этилового спирта в композициях, в связи с ужесточением экологических требований к компонентам бензина.

Приводятся данные по состоянию производства и потребления МТБЭ и ЭТБЭ в качестве добавок к бензину.

Фирма ARCO Chemical CO планирует начать производство МТБЭ в chrishi, texas. Новое оборудование обеспечить гибкое производство ЭТБЭ или МТБЭ.

В работе [72] сообщается, что фирма Productos Ecologicas, объединяющая ряд компаний и Petroles Mexicanos планировала наращивание производства МТБЭ до 2067 м³/сутки.

В связи с введением новых требований по охране окружающей среды, предусмотренных Clean Air Act в США ожидается резкий рост потребления МТБЭ, ЭТБЭ, АТБЭ и др. Потребление в США кислородсодержащих присадок к бензину в 1995 г. достигло 71,6 тыс. м³/сутки.

Применению различных кислородсодержащих присадок октаноповышающих добавок – спиртов, эфиров и др. в качестве антидетонатора в бензине посвящен ряд работ [69-72].

В последние годы ученые ТХТИ, ТГТУ, ТАДИ совместно с инженерно-техническими работниками ОАО «Навоiazот» и ФНПЗ проводятся большие целенаправленные исследования по созданию новых высокоэффективных, экологически чистых присадок и октаноповышающих добавок на базе местного сырья.

Изучены октаноповышающие свойства композиций на основе метанола, этанола, изобутанола и метилацетата. Установлено, что добавка метилацетата в прямогонный бензин в количестве 8 % об. способствует повышению его октанового числа на 10 единиц. Добавление метилацетата в базовый бензин в количестве 10 % об. приводит к повышению его октанового числа на 3,2 единиц. Добавка этилацетата в базовый бензин в количестве 10 % также приводит к незначительному приросту (4,1 единиц) октанового числа. Исследовано влияние чистого метанола и этанола на повышение октанового числа базового бензина. Добавка их к базовому бензину А-68 приводит к увеличению его октанового числа соответственно на 2,2 и 2,8 единиц. Хорошие результаты были получены при добавке уротропина, этилидендиацетата, уксусного эфира моноэтаноламина, метилового эфира моноэтаноламина. Их добавка 1% в базовый бензин приводит к повышению октанового числа от 0,81 (метиловый эфир моноэтаноламина) до 1,7 единиц (уротропин). Хотя метиловый спирт дешевое и доступное сырьё (стоимость 1 т метанола 400 долларов США) с точки зрения экологии использование его нецелесообразно. Кроме того, метанол относится к сильным деэмульгаторам, добавление его в бензин без стабилизаторов приводит к разделению фаз вода-углеводород. Среди исследованных композиций наиболее эффективным оказалась композиция содержащая, % об. метанола-60,0; этанола -10; изобутанол-20,0; метилацетат-8,0 и уротропин-2,0. Добавка этой композиции в базовый бензин в количестве – 6,0-10,0% об. приводит к повышению его

октанового числа от 6,0 до 8,0 единиц ОЧМ. Показано, что гексаметилентетраамин (уротропин), метиловый эфир моноэтаноламина и этилидендиацетат являются высокоэффективными добавками в бензине. Добавление их в базовый бензин в количестве 2-8% об. позволяет повысить октановое число до 12 единиц. Однако, ограниченная растворимость уротропина, отсутствие сырья – моноэтаноламина, препятствует широкому использованию их в качестве октаноповышающих добавок.

С целью установления зависимости между строением и антидетонационной стойкостью были рассчитаны стандартные тепловые эффекты сгорания и содержания кислорода в исследованных соединениях (табл. 1.2 и 1.3).

Таблица 1.2

Стандартные теплоты сгорания некоторых органических соединений

№	Соединения	Теплота сгорания, ккал/моль
1	Метанол	94,8
2	Этанол	295,2
3	Пропанол-1	451,65
4	Пропанол-2	447,0
5	Изобутанол	579,0
6	Трет-бутанол	479,0
7	Метилацетат	355
8	Этилацетат	499
9	Этилидендиацетат	615
10	Уротропин	936
11	Диизопропиловый эфир	708
12	Метил-трет-бутиловый эфир	648
13	Бензол	749,22
14	Толуол	896,62
15	Изооктан	1114,95

16	Нафталин	1196,36
----	----------	---------

Как видно из таблицы с повышением теплоты сгорания наблюдается некоторые зависимости повышения антидетонационной стойкости.

Таблица 1.3

Изменение содержания кислорода в октаноповышающих добавках

№	Добавки	Содержание связанного кислорода, % вес.
1	Метанол	50,0
2	Этанол	34,78
3	Пропанолы	26,7
4	Бутанолы	21,62
5	Метилацетат	43,24
6	Метил-трет-бутиловый эфир	18,18
7	Этил-трет-бутиловый эфир	16
8	Ацеталь ацетальдегида	43,8
9	Метиловый эфир моноэтаноламина	21,33
10	Ацетоамидмоноэтаноламина	33,10
11	Диизопропиловый эфир	15,84

Как видно из данных таблиц, с увеличением связанного кислорода не наблюдается повышение их октанового числа. Здесь, по-видимому, основную роль при повышении октанового числа играет строение добавляемых соединений.

На основе метанола, этанола, изобутанола, этилидендиацетата, метилацетата и уротропина разработаны новые композиции, вовлечение которых в прямогонный бензин в количестве 8 % об. позволяет повысить его октановое число до 12 единиц ОЧМ, а в базовый бензин до 5,7 единиц ОЧМ.

В мировой литературе описаны многочисленные присадки, октаноповышающие добавки и антидетонаторы. Однако более 80 %

предлагаемых присадок, антидетонаторов и октаноповышающих добавок представляют интерес с точки зрения теории. Сырьё для вышеуказанных присадок является малодоступными и дорогим. Технология их получения их многостадийное. Это приводит в конечном итоге к повышению стоимости получаемых продуктов.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что в мировой практике широкое применения нашли в основном присадки на основе металлоорганических соединений, ароматических аминов и кислород содержащих соединений. Среди них особое внимание привлекают октаноповышающие добавки на основе кислородсодержащих органических соединений. Доступность, низкая стоимость одноатомных спиртов – алканолов, простых и сложных эфиров на его основе открывают широкие перспективы для использования их в качестве октаноповышающих добавок. В настоящее время используемые в развитых странах в промышленных масштабах октаноповышающие добавки, такие как АДА, ФеррАДА, Октан – максимум и другие применяются в виде двух или трехкомпонентных композиций. Один из составляющих в них является МТБЭ, второй либо ароматические амины – ММА, БВД (70 % ММА и 30 % метанол), либо металлоорганические соединения железа (ферроцен) или марганца.

Глава II ОБЕЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

В работе использовались следующие реагенты:

Сивушные масла – побочные продукты спиртового брожения, имеющие маслянистую консистенцию и обладающие ядовитыми свойствами.

Сивушное масло по внешнему виду – прозрачная жидкость, не мутнеющая при взбалтывании; цвет от светло-жёлтого до красно-бурого; запах свойственный сивушному маслу, без посторонних запахов; относительная плотность $\geq 0,837$, показатель преломления $\geq 1,395$; должно выдерживать пробу на чистоту с серной кислотой.

Они представляют собой смесь одноатомных спиртов жирного ряда с включением альдегидов, кислот, эфиров, фурфурола и других ядовитых продуктов, которые образуются из аминокислот (лейцина, изолейцина и др.), входящих в состав крахмалистых или сахаристых продуктов в процессе спиртового брожения.

Плотность сивушных масел при 20° равна 0,83 – 0,84 г/см³. Они имеют светло-желтую или красно-бурую окраску, обладают неприятным запахом и раздражают слизистые оболочки дыхательных путей. Наиболее ядовитое действие на организм оказывают высшие амиловые спирты (амиловый, изоамиловый), которые вместе с фурфуролом составляют до 50% сивушных масел.

Формальдегид – марки «технический», с массовой долей 35,0-37,5.

Серная кислота по ГОСТу 2184-77 с массовой долей основного вещества, не менее 92,5 %;

Хлористый кальций по ГОСТ 2184-77 с массовой долей основного вещества, не менее 78 %;

Аммиачная вода по ГОСТ 9-77 с массовой долей основного вещества, не менее 25 %.

2.2 Методы исследования

Сивушное масло используют в основном как сырье для получения чистых высших спиртов (амилового, бутилового и пропилового), которые применяют в органическом синтезе, при изготовлении медицинских препаратов и душистых веществ, как растворители в лакокрасочной промышленности, как экстрагенты и поверхностно-активные вещества.

Состав сивушного масла, непостоянен и зависит от сырья, взятого на спиртовое брожение.

Состав сивушного масла, отобранного для разделения, примерно, следующий (в%):

Этиловый спирт	6
Пропиловый спирт	8
Изобутиловый	16
Изоамиловый первичный	50
Вода	18
Высшие спирты, кислоты и их сложные эфиры, пиридиновые основания и нейтральные соединения	2

Принцип разделения спиртов сивушного масла заключается в его фракционированной перегонке.

2.3 Методика переработки сивушного масла в сложные эфиры

2.3.1 Синтез сложных эфиров

Сложные эфиры получали при непрерывном взаимодействии уксусной кислоты с спиртами в присутствии гетерогенных катализаторов кислого характера с одновременной отгонкой образовавшегося ацетатов при интервале температуре 75 – 140°C.

Опыты проводили в колбе Фаворского объемом 250 см³ с елочным дефлегматором длиной 500 мм.

Опыт 1. В трехгорловую колбу, объемом 500 см³ помещают 10 г

алюмосиликатного катализатора, 100 см³ ледяной уксусной кислоты и 100 см³ алканола; смесь нагревают до температуры 75 - 80°C. Образовавшийся алкилацетат со спиртом отгоняется через дефлегматор и конденсируется в холодильнике. Одновременно непрерывно добавляют смесь уксусной кислоты и алканола при соотношении = 1 : 1, со скоростью, равной скорости отгонки алкилацетата. Алкилацетат из смеси выделяют при обработке водой, сушат хлористым кальцием и очищают ректификацией. Выход 85 % на прореагировавшую уксусную кислоту. Чистота алкилацетата 94 %.

Опыт 2. В колбу помещают 10 г катализатора (фторированный силикагель), 100 см³ уксусной кислоты и 100 см³ алканола, смесь нагревают и когда начинается отгонка продукта реакции, непрерывно добавляют смесь уксусной кислоты с сивушным маслом в соотношении уксусная кислота : сивушное масло = 1 : 1,2 % масс. со скоростью равной скорости отгонки продуктов реакции. Алкилацетат выделяют из верхней части дефлегматора. Полученный продукт сначала промывают водой, затем 10 %-ным раствором соды, сушат безводным хлористым кальцием и очищают ректификацией. Двойной ректификацией достигается чистота продукта до 98 %,.

Опыт 3. В реактор помещают 10 г фторированного силикагеля, 100 см³ уксусной кислоты и 100 см³ спиртовой смеси. Смесь нагревают. После начала отгонки продуктов реакции из верхней части дефлегматора (температура в верхней части дефлегматора зависит от использованного алканола) в реактор непрерывно добавляют смесь уксусной кислоты с спиртом в соотношении 1:1,3 моль со скоростью, равной скорости отгонки продуктов реакции. Сложный эфир выделяют и очищают известными методами. Непрореагировавший спирт, после промывки водой из водного раствора последнего выделяют ректификацией и используют в следующих операциях.

Опыт 4. В реактор помещают 10 г фторированного алюмосиликата, 100 см³ уксусной кислоты и 100 см³ спирта. Смесь нагревают до заданной температуры. После начала отгонки продуктов реакции в реактор добавляют смесь уксусной кислоты с сивушным маслом в соотношении 1 : 5 моль со

скоростью, равной скорости отгонки продуктов реакции. При этом получают алкилацетат с выходом 84 % на прореагировавшую уксусную кислоту.

Опыт 5. В куб ректификационной колонны объемом 3 м³ помещают 10 кг катализатора (фторированного алюмосиликата), 1 м³ ледяной уксусной кислоты (марки технической) и 1 м³ спирта (марки технический) и нагревают до заданной температуры. Когда начинается отгонка продуктов реакции из верхней части ректификационной колонны, в куб добавляют (непрерывно) смесь уксусной кислоты с этиловым спиртом в соотношении 1:1,2 – 1:1,3 моль со скоростью, равной скорости отгонки продуктов реакции (45 – 50 л/час). Сложный эфир в смеси со спиртом выделяют промыванием водой. Эфирный слой промывают 10 %-ным раствором соды, сушат хлористым кальцием и очищают ректификацией. Выход 91 – 93 %. Спирт из водного раствора выделяют ректификацией и используют в следующих операциях. Через каждые 120 часов из куба колонны отгоняют воду, с целью поддержания концентрации уксусной кислоты на уровне 90-92 %.

Катализатор с постоянной активностью работает 3 месяца. Затем его регенерируют обработкой раствором фтористоводородной кислоты или раствором фтористого аммония.

2.3.2 Определение внешнего вида, цветности, плотности алкилацетатов

Пробу анализируемого алкилацетата перемешивают, 50 см³ наливают в чистый сухой цилиндр из прозрачного бесцветного стекла и определяют внешний вид в проходящем свете.

Цветность определяют по ГОСТ 18522-73 визуальным методом.

Определение допускается проводить сравнением с бихромной шкалой, приготовленной по ГОСТу 14871-76. Цветность анализируемого продукта не должна превышать цветность раствора сравнения концентрацией 2 мг двуххромовокислого калия в 1 дм раствора, полученного разбавлением основного раствора в 500 раз.

При разногласиях в оценке цветности анализируемого продукта

определение проводят по ГОСТу 18522-73.

Плотность при 20°C определяют по ГОСТу 18995.1-73, разд.1. Допускается определять плотность при температуре анализируемого продукта (20±5°C), при этом средняя температурная поправка плотности (а) на 1°C для алкилацетата 0,001 г/см³. Для анализа используют стеклянный лабораторный термометр с ценой деления 0,1°C.

2.3.3 Определение массовой доли основного вещества

Массовую долю основного вещества определяют по ГОСТу 21533-76.

Массовую долю основного вещества допускается определять методом омыления.

Все операции проводят при комнатной температуре.

В сухую колбу вносят 5 см³ спирта и взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, добавляют пипеткой около 1,5 г (1,7 см³) анализируемого алкилацетата и снова взвешивают с той же погрешностью.

В колбу добавляют 2-3 капли раствора фенолфталеина и с помощью бюретки 25 см³ раствора щелочи. Колбу закрывают пробкой, содержимое колбы осторожно, но тщательно перемешивают плавным вращением до получения однородного раствора. После перемешивания колбу с содержимым оставляют в покое на 10 мин. Избыток щелочи оттитровывают раствором серной кислоты.

Одновременно проводят контрольный опыт с теми же количествами реактивов, но без анализируемого продукта.

Массовую долю основного вещества, в пересчете на алкилацетат (X), в процентах, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V)M_1 \cdot 100}{M},$$

где V-объем раствора серной кислоты концентрации точно 1 моль/дм³, израсходованный на титрование в основном опыте, см³.

V₁ - объем раствора серной кислоты концентрации точно 1 моль/дм³, израсходованный на титрование в контрольном опыте, см³.

M_1 - масса алкилацетата (0,0881), соответствующая 1 см³ раствора серной кислоты концентрации точно 1 моль дм³, г.

M - навеска анализируемого продукта, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать 0,5%.

Допускаемые расхождения между средними арифметическими значениями параллельных определений при межлабораторном контроле не должны превышать 0,5 %.

При разногласиях в оценке массовой доли основного вещества анализ проводят по ГОСТу 21533-7.

2.3.4 Определение массовой доли кислот в пересчете на уксусную кислоту

В колбу наливают 25 см³ спирта и 25 см³ алкилацетата и быстро титруют раствором щелочи в присутствии фенолфталеина до появления слабо-розовой окраски раствора, не исчезающей в течение 5 с.

Массовую долю кислот в пересчете на уксусную кислоту (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{V \cdot 0,0006 \cdot 100}{25 \cdot \rho^1}$$

где V - объем раствора щелочи концентрации, точно 0,01 моль/дм³, израсходованный на титрование, см³;

0,0006 -масса раствора щелочи концентрации, точно 0,01 моль/дм³;

25 - объем анализируемого продукта, взятый для анализа, см³;

ρ^1 - плотность анализируемого продукта при температуре анализа.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать 0,0006 %. Допускаемые расхождения между средними арифметическими значениями параллельных определений при межлабораторном контроле не должны превышать 0,001 %.

2.3.5 Определение массовой доли нелетучего остатка

В чашку, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г и доведенную до постоянной массы при $(110 \pm 2)^\circ\text{C}$, наливают в два приема по 50 см³ акилацетата. Содержимое чашки выпаривают под инфракрасной лампой, помещая ее на расстоянии 20 см от излучающей поверхности или на водяной бане. Чашку с остатком помещают в сушильный шкаф и выдерживают при $(110 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 30 мин, охлаждают с той же погрешностью.

Массовую долю кислот нелетучего остатка (X_2) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{M \cdot 100}{V \cdot p^1},$$

где М - масса остатка после высушивания, г;

V - объем анализируемого продукта, взятый для анализа, см³;

p^1 - плотность анализируемого продукта при температуре анализа, г/см³

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух карательных определений, допускаемые расхождения между которыми при доверительной вероятности Р - 0,95 не должны превышать.

0,0002% - для массовой доли нелетучего остатка до 0,001 % включительно.

0,007- для массовой доли нелетучего остатка свыше 0,001 до 0,01 %

Допускаемые расхождения между средними арифметическими значениями параллельных определений при межлабораторном контроле не должны превышать 0,005 %.

2.3.6 Определение массовой доли альдегидов в пересчете на уксусный альдегид

В колбу наливают 25 мл воды и 5 мл раствора солянокислого гидроксиламина, 5 мл анализируемого продукта и 2-3 капли метилового оранжевого. Колбу плотно закрывают пробкой, содержимое тщательно перемешивают и оставляют до появления оранжево-розовой окраски.

Массовую долю альдегидов в пересчете на уксусный альдегид (X_3) в

процентах вычисляют по формуле:

$$X_3 = \frac{V \cdot 0,00044 \cdot 100}{5 \cdot \rho^1}$$

где V - объем раствора щелочи точной концентрации 0,01 моль/дм³, израсходованный на титрование, см³.

0,00044 - масса уксусного альдегида, соответствующая 1 см³ раствора щелочи точной концентрации 0,01 моль/дм³г;

5 - объем анализируемого продукта, взятый для анализа, см³;

2.4 Методика получения алкоксибутанов на основе кротоновой фракции и сивушного масла

Эксперименты по получению алкоксибутанов проводили на лабораторной установке состоящей из 4-х горловой колбы – реактора снабженной мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой - дозатором, термометром.

Для поддержания температуры режима синтеза колбу – реактор помещали в глицериновую баню с терморегулятором. Обогрев бани вели на электрической плитке с закрытой спиралью.

В качестве сырья использовали кротоновую фракцию цеха 007 ОАО «Навоиазот» с различным содержанием кротонового альдегида 79,16 ÷ 95,0 % и сивушное масло, в качестве катализатора синтеза соли NH₄Cl, CaCl₂, соляную кислоту.

2.4.1 Синтезы с использованием в качестве катализатора концентрированной соляной кислоты

На этом катализаторе проведены два синтеза с соотношением кротоновый альдегид : сивушное масло = 1 : 3,77. В обоих синтезах использовали кротоновую фракцию состава, %:

Массовая доля кротонового альдегида	- 79,11
Массовая доля ацетальдегида	- следы
Массовая доля паральдегида	- 3,26

Массовая доля ацетона	- 5,42
Массовая доля воды	- 8,36
Массовая доля суммы примесей	- 3,8

Загрузка реагентов в раствор осуществлялась одинаково в следующей последовательности:

- кротоновая фракция с массовой долей кротонового альдегида – 79,11% - 102 см³ или 88,62 г;

- соляная кислота, с массовой долей HCl 29 % - 41 см³ или 45,8 г, в том числе в пересчете на 100 % HCl – 13,3 г.

- время подъема температуры до 75°C – 20 минут.

- время выдержки 1 стадии (до подачи сивушного масла) при перемешивании (t =75°C) – 1 час. (Синтез №1) и 3 часа (Синтез №2).

Этиловый спирт 220 см³ или 173,8 г, в том числе воды 5,1 г.

Время дозировки этилового спирта – 15 минут.

- время выдержки II стадии (после загрузки сивушного масла) при перемешивании t =75°C – 3 часа (опыт №1) и 2 часа (опыт №2).

Время синтеза: 3,25 часа (опыт №1) и 2,25 часа (опыт №2).

Общее время всего процесса – 4,6 часа (опыт №1) и 5,6 (опыт №2).

В обоих экспериментах были получены продукты алкоксибутанов темно коричневого цвета, с резким запахом и вязкой консистенции, опыт №1 в количестве 325 см³ или 300,6 г; опыт №2 в количестве 330 см³ или 299,6 г.

Плотность раствора при 20°C – 0,925 г/см³ (опыт №1) и 0,908 г/см³ (опыт №2). pH растворов менее 1.

Проведены синтезы с использованием в качестве катализатора хлористого аммония и хлористого кальция. Полученные результаты приведены в табл. 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1

Синтез ТЭБ на катализаторе CaCl_2

№	Соотношение крот. альдегид: сивушное масло, %	Количество, гр.		Количество синтезированного продукта, гр.	Массовая доля		Выход АОБ, %	
		Крот. фракция	сивушное масло		Крот. альд.	сивушное масло	По крот.альд.	По сивушному маслу
1	1:1,25	88,6	173,8	262,4	19,64	46,0	20,12	22,32
2	1:1	88,6	138	226,6	21,5	43	24,39	26,72
3	1:1,25	88,6	173,8	262,4	19,4	53,3	21,48	10,37
4	1:1,25	88,6	173,8	262,4	20,87	53,9	12,17	5,75

Таблица 2.2

Синтез ТЭБ на катализаторе NH_4Cl

№	Соотношение крот. альдегид: сивушное масло	Количество, гр.		Количество синтез продукта	Массовая доля, %		Выход АОБ %	
		Крот. фракция	сивушное масло		Крот. альд.	сивушное масло	По крот.альд	По сивушному маслу
1	1:1	78,3	138,0	197,1	24,1	42,2	33,28	37,79
2	1:1,25	74,4	173,8	244	14,23	49,76	50,88	27,9

2.4.2 Синтез алкоксибутанов в присутствии катализатора H_2SO_4

Опыты проводили аналогично как в случае катализаторов HCl , NH_4Cl и CaCl_2 при температуре 75°C и продолжительности 4 часа. При этом выход алкоксибутанов достигал 62 % по кротоновому альдегиду. Однако, часть кротонового альдегида полимеризовалась.

2.4.3 Синтез алкоксибутанов в присутствии катионита в H^+ форме

Опыты проводили в аналогичных условиях. В качестве ионита использовали катионит КУ-2-8а. Перед опытом КУ-2-8а обрабатывали концентрированной серной кислотой. Соотношения кротоновой фракции : сивушное масло – КУ-2-8а = 1:1,25:0,1. Получена смесь алкоксибутанов с выходом 33 % по кротоновому альдегиду.

2.4.4 Синтез алкоксибутанов в присутствии катализатора NH_4Cl на автоклаве

В автоклав из нержавеющей стали поместили кротоновую фракцию с массовой долей кротонового альдегида 89,4 % - 30 см³ в том числе 100 % кротонового альдегида 23,0 грамма.

хлористый аммоний - 7,0 гр.

сивушное масло - 46,0 гр.

Автоклав плотно закрывали и держали в термостате при температуре 80°C в течение 1 часа и при температуре 100°C – в течение 2 часов.

Был получен продукт смесь алкоксибутанов темно-коричневого цвета, с резким запахом кротонового альдегида, в количестве 95 см³ или 83 г. Плотность раствора при 20°C - 0,876 г/см³.

Выход алкоксибутанов по кротоновому альдегиду 72,05 %.

Глава 3 ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Разделение сивушного масла на индивидуальные компоненты

Из экспериментальной части данной работы нам известно, что разделения спиртов сивушного масла заключается в его фракционированной перегонке.

Сивушное масло содержит значительное количество воды, которая затрудняет разделение спиртов. Поэтому перед фракционированной перегонкой сивушного масла его отсаливают солевым раствором или добавлением сухой поваренной соли.

Поваренную соль для отсаливания прибавляли в два приема. Для отсаливания 250 мг сивушного масла добавляли 75 мг поваренной соли. Перемешивание с поваренной солью проводили в течении 30-40 мин. после каждого прибавления. После отстаивали 15-20 мин.

При загрузке 250 мг сивушного масла после отсаливания получают 41-42 мг солевых вод и около 216,0 мг сивушного масла. Солевые воды содержат около 18,5 % соли, 9 % спиртов. Влажность сивушного масла после отсаливания падает с 18 до 7 %. Фракционированную перегонку отсоленного сивушного масла проводят в колонных аппаратах с 42-44 сетчатыми или колпачковыми тарелками.

Колонка снабжена дефлегматором, холодильником и приемниками.

После первой фракционированной перегонки получают пять основных фракций.

Первая фракция состоит из 95 % водного этилового спирта (примерно 70 – 75 %) и 5 % других спиртов, главным образом пропилового. Ее собирают до 90°C в количестве ~5 %.

Вторая фракция состоит, примерно, из ~8 % этилового спирта, ~12 % пропилового, ~20 % изобутилового, ~34 % изоамилового и ~25 % воды. Ее собирают до 110°C в количестве 25 %.

Третья фракция – бутиловая фракция имеет состав из ~3 % этилового спирта, ~20 % пропилового, ~ 44 % изобутилового, ~28 % изоамилового и ~5

% воды. Повторным фракционированием из этой фракции получают изобутиловый спирт, наряду с небольшим количеством пропилового спирта. Эту фракцию собирают в пределах 111-129°C в количестве ~18 %.

Четвертая фракция уже не содержит ни воды, ни этилового спирта и состоит из ~70 % изоамилового спирта, ~24 % изобутилового и около 6 % пропилового спирта. Ее собирают в пределах 129-132°C в количестве ~12 %.

Пятая фракция состоит почти исключительно из изоамиловых спиртов, которые собирают от 132-145°C в количестве ~35 %. При этой перегонке выключают дефлегматор.

Остаток от фракционирования сивушного масла составляет около 2 %; потери около 3 %.

Первая фракция используется взамен спирта-сырца для получения сложных эфиров.

Вторая фракция, содержащая большое количество воды, подвергается повторному отсаливанию поваренной солью. Солевые растворы, собранные вместе, перегоняют для получения содержащихся в них спиртов.

Вторая фракция после высаливания служит для получения ацетатов.

Только третья и четвертая фракции используются для выделения из них пропилового, изобутилового и изоамилового спиртов.

Для получения пропилового и изобутилового спиртов из третьей («бутиловой») фракции предварительно необходимо удалить остатки воды. Последняя операция осуществляется обработкой «бутиловой» фракции прокаленным поташом. Считают целесообразным еще при сборе «бутиловой» фракции от первой перегонки сивушного масла делить эту фракцию на три части, из которых первая обычно содержит до 19 % воды, вторая 4-5 % и третья 1-1,5 %.

Таблица 3.1

Фракционированная разгонка сивушного масла

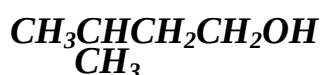
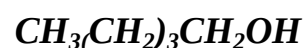
Фракции	Температура кипения, °С	Среднее число	Количество, %
Первая	до 90	3	5
Вторая	31-110	1,6	25
Третья	111-129	4	18
Четвертая	129-135	3	12
Пятая	132-145	-	35
Остаток	-	-	2
Потери	-	-	3
Итого	-	-	100

Третья часть, содержащая всего 1-1,5 % воды, может идти непосредственно, без обработки поташом, на вторичное фракционирование для выделения пропилового и изобутилового спиртов. Вторую часть, содержащую 4-5 % воды, обрабатывают поташом, а потом уже вторично фракционируют. Первую часть, с количеством воды до 10 %, сначала снова отсаливают поваренной солью, а затем обрабатывают поташом и фракционируют.

При фракционированной разгонке отсушенной бутиловой фракции пропиловый спирт собирают на пределах 95-97 °С; изобутиловый спирт в пределах 106-108°С.

Амиловые спирты получают из третьей, четвертой и пятой фракций.

Амиловые спирты сивушного масла – не что иное, как смесь двух изоамиловых спиртов с очень незначительным количеством нормального амилового, все они первичного характера:

**3-метилбутанол-1****2-метилбутанол-1****н-амиловый спирт**

Температуры кипения всех трех вышеуказанных спиртов очень близки между собой. При фракционированной перегонке четвертой фракции

собирают фракцию изоамиловых спиртов с температурой кипения 128-132°C.

Таблица 3.2

Разгонка бутиловой фракции

Наименование фракций	Среднее число флегмы	Количество, %
Этиловый спирт	10-12	2-4
Смесь этилового с пропиловым	12-14	3-5
Пропиловый спирт	18-22	12-16
Смесь пропилового с изобутиловым	13-16	6-8
Изобутиловый спирт	6-8	34-36
Смесь изобутилового с изоамиловым	9-11	2-4
Смесь изобутилового с изоамиловым	2-4	7-9
Изоамиловый спирт	-	18-20
Потери	-	4-6

Таблица 3.3

Физико-химические константы пропилового, изобутилового и амиловых спиртов

Наименование	Температура кипения (в °C)	Уд. вес	Коэффициент рефракции при 20°
Пропиловый спирт нормальный	97,2	0,819 (15°)	1,3358
Изобутиловый спирт	108,1	0,815 (15°)	1,3959
Изоамиловый спирт брожения оптически неактивный	130	0,8064 (25°)	1.4096(14,6°)
Изоамиловый спирт брожения оптически неактивный	128	0,816 (20°)	-

Амиловый спирт нормальный	138	0,8168 (20°)	1,414
------------------------------	-----	-----------------	-------

Приводим таблицу цифровых данных по разгонке третьей, «бутиловой», фракции для выделения пропилового, изобутилового и амиловых спиртов (табл.3.2), физико-химические константы этих спиртов приведены в табл. 3.3.

Химические формулы спиртов

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$
<i>н-пропиловый спирт</i>	<i>изобутиловый спирт</i>	<i>изоамиловый спирт</i>	<i>н-амиловый спирт</i>

При отгонке амиловых спиртов действие дефлегматора выключают.

Промежуточные фракции от фракционированной перегонки «бутиловой» и амиловой фракций (третьей и четвертой) собирают и направляют на последующие перегонки или же используют для получения соответствующих ацетатов.

Раствор поташа потребляется для нейтрализации получаемых сложных эфиров тех же спиртов.

В среднем при отсаливании и фракционировании 1 т сивушного масла можно получить:

Изоамилового спирта	450-470,0 кг
Изобутилового спирта	98,0-106,0 кг
Пропилового спирта	45,0-55,0 кг
Этилового спирта 855-ного	60,0-66,0 кг
Остатков куба	23,0-28,0 кг

Потери составляют более 8 % от количества спиртов и сивушном масле.

3.2 Разработка безотходной технологии синтеза сложных эфиров

Синтез сложных эфиров из насыщенных спиртов изучен недостаточно. Известные катализаторы этого процесса обладают существенными недостатками: имеют незначительную избирательность, малую активность и

обеспечивают низкую конверсию исходных компонентов.

С целью подбора наиболее эффективных и высоко-производительных катализаторов, обуславливающих высокую избирательность процесса, мы проанализировали состав известных немногочисленных катализаторов, используемых в реакциях парафазного и жидкофазного превращения сложных эфиров из насыщенных спиртов.

3.2.1 Технология производства алкилацетатов

Изучен синтез алкилацетатов из сивушного масла и уксусной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты и гетерогенных катализаторов.

Исследовано влияние количества катализатора, температуры, соотношения исходных компонентов на выход алкилацетатов.

С целью изучения влияния количества катализатора на выход сложных эфиров количество серной кислоты варьировали от 0,25 до 2,0 % от реакционной массы. Установлено, что выход алкилацетатов плавно повышается с повышением количества серной кислоты до 1,0 % от реакционной массы (рис.3.1).

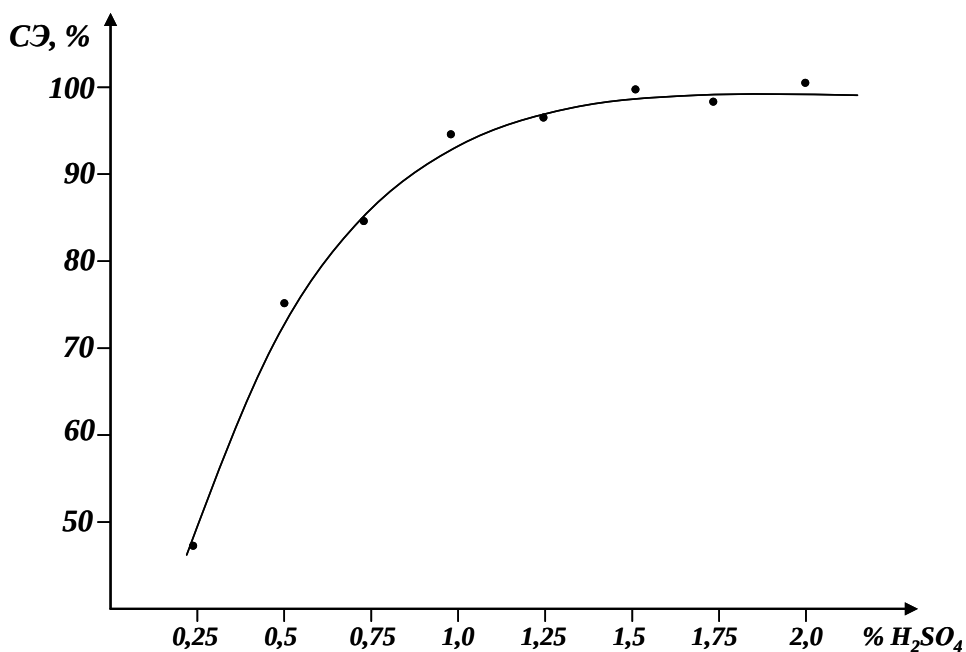


Рис.3.1 Зависимость выхода алкилацетатов от количества катализатора

Дальнейшее повышение количества катализатора существенно не влияет на выход сложных эфиров. Исходя из этого, серную кислоту брали в количестве 1,0 % от реакционной массы.

Изучена этерификация в присутствии гетерогенных катализаторов – кислот Льюиса. В качестве катализаторов использованы фторированные силикагель, алюмосиликат и фтористый алюминий на носителях и др. Количество катализатора составляло 2,0 – 3,0 % от реакционной массы. Установлено, что данные катализаторы обеспечивают высокий выход этилацетата. Новые катализаторы с постоянной активностью работают 120 часов и после регенерации кислородом воздуха при 400 – 450°C в течение 3 часов полностью восстанавливают свою активность (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Основные характеристики процесса этерификации в присутствии гетерогенных катализаторов

№	Катализатор	Выход алкилацетатов на прореагировавший алканол, %	Длительность пробега катализатора, час
1	SiO ₂ • HF	82,0	120,0
2	Алюмосиликат + HF	85,0	114,0
3	AlF ₃ - 10.0 % Al ₂ O ₃ - 90.0 %	76,0	96,0
4	AlF ₃ - 20.0 % Al ₂ O ₃ - 80.0 %	87,0	110,0

Фторированный алюмосиликат обладает наибольшей активностью. По-видимому, важную роль играет кислотность катализатора. Алюмосиликат (синтетический) сам обладает достаточной кислотностью. Фторирование еще более повышает его кислотность.

На выход сложных эфиров существенное влияние оказывает температура процесса. Поддержание оптимальной температуры позволяет получить сложный эфир с хорошим выходом и наименьшим содержанием спирта. Изучением влияния температуры на процесс этерификации установлено, что с повышением температуры отгонки катализата состав

тройного азеотропа изменяется. Чем ниже температура отгонки катализата, тем меньше содержание алканола и воды в катализате. Однако, при проведении отгонки при пониженных температурах длительность операции увеличивается, что связано с энергетическими затратами. Из образовавшегося катализата алкилацетаты выделяли промыванием водой, сушкой хлористым кальцием и ректификацией.

С целью интенсификации процесса нами разработан непрерывный способ получения алкилацетата. Вначале в эфиризатор погружают определенное количество уксусной и серной кислот, а также сивушного масла. После начала реакции одновременно подаются из емкостей уксусная, серная кислоты и сивушное масло. Дальнейшие операции проводятся известными методами.

3.2.2 Описание технологической схемы производства алкилацетатов

Сивушное масло в основном содержит смесь бутиловых и амиловых спирты.

Определенный интерес представляет получение смеси алкилацетатов на основе сивушного масла.

Синтез алкилацетатов проводили при температуре 68 – 90°C, при мольном соотношении уксусная кислота : сивушное масло = 1:1,07 в жидкой фазе в присутствии гомогенных катализаторов. В случае необходимости эфир от продуктов реакции можно отделят промыванием водой и последующей ректификацией. Из водного раствора спирт выделяли ректификацией и использовали в последующих синтезах.

Установлены технологические параметры процесса. Технологическая линия состоит из следующих основных и вспомогательных стадий.

А. Основные стадии:

1. Синтез и конденсация продуктов
2. Ректификация продуктов синтеза
3. Рецикл алканолов

Б. Вспомогательные стадии

1. Нейтрализация и утилизация отходов

Синтез алкилацетатов ведут в периодическом реакторе (эфиризаторе) поз.Р4 типа котла, куда поступают из емкостей поз.Е1-Е3 уксусная кислота, сивушное масло и около 0,1 % серной кислоты (катализатор). Аппарат выполнен из нержавеющей стали и имеет рубашку для обогрева паром (рис. 3.2).

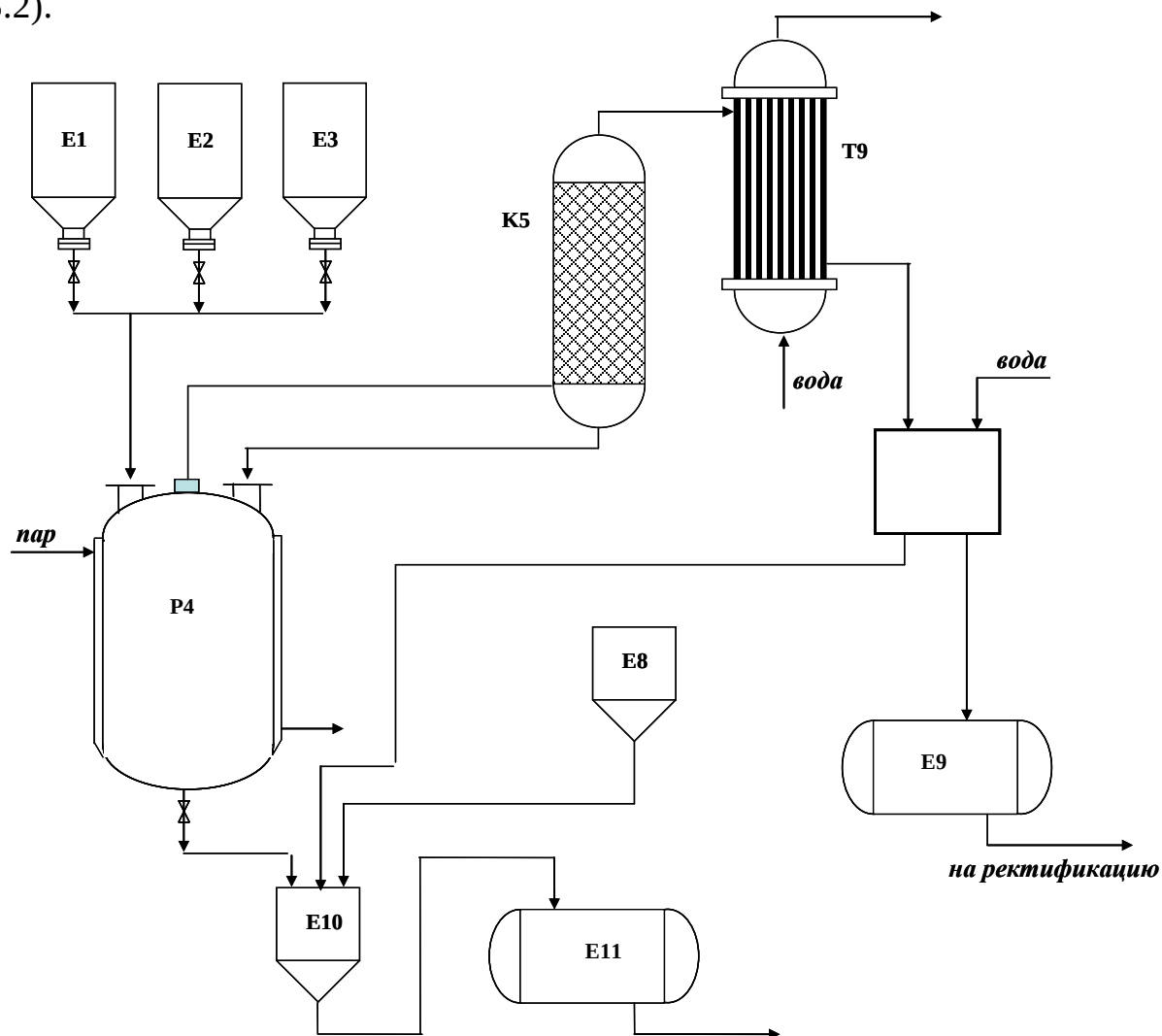


Рис.3.2 Принципиальная технологическая схема производства сложных эфиров

Е1, Е2, Е3-ёмкости для спирта (сивушного масла), уксусной и серной кислоты; Р4-реактор (эфиризатор); К5-дефлегматор, Т6-теплообменник; С7-сепаратор, Е8-емкость для аммиака, Е9-емкость для эфира-сырца, Е10-емкость для нейтрализации кубового остатка, Е11-емкость для хранения водного раствора сульфата аммония.

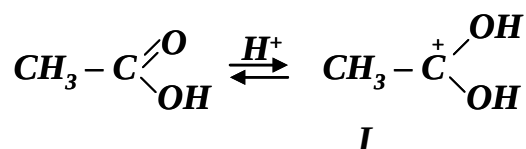
Процесс этерификации начинается при нагревании реакционной массы. Образовавшийся смесь алкилацетатов в виде азеотропа с водой и спиртом проходит через колонну поз.КЗ, заполненную кольцами Рашига, затем конденсируется в теплообменнике поз.Т6 и собирается в сборнике сепараторе поз.С7, где вода отделяется от верхнего слоя, содержащего спирт, эфир или их раствор в азеототропной добавке. Органический слой возвращается в дефлегмирующую колонну поз.КЗ в качестве орошения. Отделенный водный слой содержит растворенный спирт (около 30 %) и эфир, его направляют на отпарку органических реагентов. Для отделения спирта катализат в сепараторе поз.С7 промывают водой, очищают от примесей ректификацией. В качестве отходов в производстве образуется кубовый остаток, содержащий, в основном, водные растворы серной и уксусной кислоты. Кубовой остаток нейтрализуют аммиаком или содой до нейтральной реакции и направляют в узел БХО.

Спирт из водного раствора выделяли ректификацией и использовали в последующих синтезах.

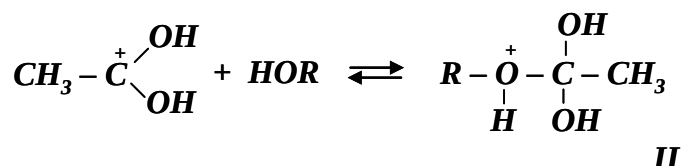
3.2.3 Химизм процесса по стадиям

При синтезе сложных эфиров (реакция этерификация) роль катализаторов играют ионы водорода. В качестве катализаторов в жидкофазном процессе используют минеральные кислоты - серная, фосфорная или их смесь. В парофазном процессе синтеза сложных эфиров в качестве катализатора используются соединения типа кислот Льюиса (алюмосиликаты и др.).

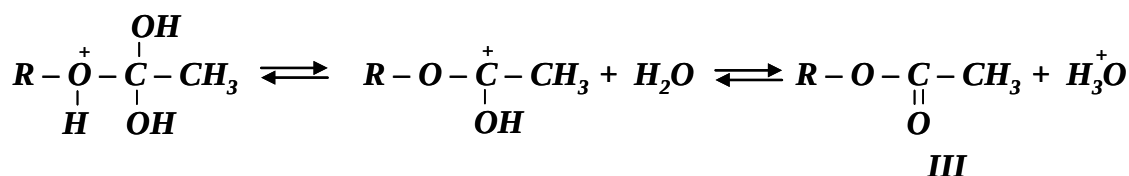
В жидкофазном процессе, где используется в качестве катализатора концентрированные минеральные кислоты, реакция идет по следующему механизму. Кислород карбонильной группы кислоты, захватывая протон, образует карбокатион (I). В случае образования этилацетата, реакция идет по следующему механизму:



Карбокатион (I) присоединяет молекулу спирта за счет непоселенных электронов кислородного атома с образованием промежуточного комплекса



Комплекс (II) способен обратимо распадаться с отщеплением воды и образованием нового карбокатиона сложного эфира (III):



при диссоциации, которого образуется сложный эфир, причем освобождается катализатор – протон.

3.3 Переработка сивушного масла целью получения экологически чистых октаноповышающих добавок

В Узбекистане ежегодно добывается около 60 млрд. кубометров природного газа, около 6 млн. тонн нефти и газоконденсата (в сумме).

Газоконденсат содержит в своем составе до 30 % ароматических углеводородов, циклоалканов и углеводородов изостроения, которые обладают высокой антидетонационной стойкостью. В процессе каталитического риформинга газоконденсата на Бухарском нефтеперерабатывающем заводе происходит ряд химических превращений углеводородов, содержащихся в составе газоконденсата: дегидроциклизация, изомеризация, крекинг, дегидрирование и др., в результате чего количество ароматических, циклических углеводородов и изоалканов в катализате увеличивается. Получаемый катализат имеет октановое число около 100 ОЧМ, а иногда больше.

К экологически чистым бензинам предъявляются следующие требования:

1. В состав бензина должны вводиться кислородсодержащие соединения – оксигенаты. Последние позволяют снизить выбросы углерода и

повысить детонационную стойкость бензина.

Оксигенаты фотохимически менее активны, чем углеводороды, следовательно, они имеют низкую смолообразующую способности. Наиболее дешевые и доступные оксигенаты – метанол, этанол, метилацетат и этилацетат, но они гигроскопичны и в процессах сгорания образуют смолообразующие альдегиды. Применение эмульгаторов, таких как уротропин, препятствует смолообразованию.

Установлено, что наиболее подходящими оксигенатами для бензинов являются простые эфиры.

Исходя из этого рекомендуется добавка различных оксигенатов в состав бензина в следующих количествах (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Необходимое количество оксигенатов в составе современных бензинов

№	Оксигенат	Норма
1	Метанол, %	Менее 3,0 %
2	Этанол, %	Менее 5,0 %
3	2-пропанол, %	Менее 5,0 %
4	2-метил-2-пропанол, %	Менее 7,0 %
5	2-метил-1-пропанол, %	Менее 7,0 %
6	Простые эфиры, %	Менее 15 %

2. Давление насыщенных паров не более 62-72 кПа в летний период.

3. Они должны иметь определенный химический состав. В связи с этим в настоящее время рекомендуется бензола не более 1 %, ароматических углеводородов не более 15 %.

4. Наиболее активные углеводороды в фотохимическом синтезе – алканы ограничиваются в пределах до 10 %.

Таким образом, бензины, как топливо должны:

- иметь оптимальные значения плотности, вязкости, сжимаемости, прокачиваемости (при низких температурах окружающей среды) и другие

свойства, обеспечивающие эксплуатационные характеристики систем питания двигателя.

- обладать высокими экологическими качествами.

- обеспечивать надежный пуск и полноту сгорания, а также обладать свойствами, обеспечивающими требования существующих нормативных документов. А также сохранять свойства при хранении и транспортировке, обладать меньшей пожарной и экологической безопасностью, быть недорогими.

Повышение октанового числа бензинов путем добавки высокооктановых добавок присадок, таких как ТЭС, марганецорганические и железоорганические соединения, ароматические амины, кислородсодержащие компоненты (метанол, этанол, МТБЭ и др.) по-разному влияют на работу двигателя.

Для повышения октанового числа бензина вышеуказанные вещества добавляются в различных количествах, а с другой стороны они по своему характеру оказывают различное влияние на процессы испарения, смесеобразования, эмульгации, сгорания в результате которого изменяется мощностные, топливно-экономические и экологические показатели двигателей внутреннего сгорания и других систем.

Процессы образования и движения пленки топлива, испарения топлива, неравномерность состава смеси по цилиндрам во многом зависят от вышеуказанных свойств, которые в свою очередь зависят от свойств и количества применяемого антидетонатора.

В связи с этим, к современным сортам автомобильных бензинов предъявляются конкретные требования, потребление которых позволяет снизить токсичность отработавших газов двигателей без всяких их конструктивных изменений.

Основное и главное отличие таких современных бензинов состоит в обязательном присутствии в них оксигенатов – кислородсодержащих компонентов.

Выпуск бензина с улучшенными экологическими свойствами требует:

- производства в достаточном количестве необходимых кислородсодержащих компонентов.

В Республике налажено производство в ОАО «Навоiazот» метанола, мощностью 35 тыс. тонн в год, ацетальдегида – 20 тыс. тонн в год, уксусной кислоты – 20 тыс. тонн в год. На базе существующих производств (цеха ацетальдегида) в полне реальна организация высокоэффективной добавки ацетона; на основе ацетиленa, производство которого налажено также в ОАО «Навоiazот», мощностью 30 тыс. тонн в год и аммиака. А также возможно организовать производство ацетонитрила – высокоэффективной октаноповышающей добавки.

- уменьшение содержания ароматических углеводородов и бутана в бензине;

- снижение содержания серы и азота в бензине путем изменения процесса каталитического крекинга.

На ФНПЗ и БНПЗ легкие алканы и алкены после процесса риформинга не выделяются, а направляются на факел.

Количество легких нафтенoв в двух заводах (БНПЗ и ФНПЗ) составляет более 50 тыс. тонн в год.

Для достижения этой цели технологическая цепочка получения бензина дополняется установками (получения сырья алкилирования и уменьшения содержания легких олифинов, ароматических углеводородов, снижения парциальных давлений, увеличения октанового числа, этерификации (получение МТБЭ из изобутилена и метанола и др.), экстрактивной перегонкой (извлечением ароматических углеводородов).

Из числа существующих антидетонационных присадок самой распространенной и эффективной является высокотоксичная добавка – тетраэтилсвинец (ТЭС), которая добавляется около 150-170 мг на 1 л бензина. Однако применение ТЭС запрещена в связи с экологической внешностью.

Во всех развитых странах мира, уже несколько лет не применяется этилированный бензин с добавкой ТЭС.

В Узбекистане также принята «Программа национальных обязательств по выведению свинца из бензина», в которой предусмотрено поэтапное сокращение производства этилированного бензина до 2008 г. и прекращение его применения, начиная с 2008 г. Однако ФНПЗ из-за отсутствия экологически чистых октаноповышающих добавок до сих пор использует ТЭС для улучшения качества бензина.

Как упоминалось выше с ОАО «Навоиазот» налажено производство метанола, уксусного альдегида, формальдегида, аммиака, уксусной кислоты и др. на базе природного газа, потенциального сырья для выпуска экологически чистых октаноповышающих добавок.

3.3.1 Сравнительные характеристики октаноповышающих добавок

Как указано выше, среди кислородсодержащих соединений в качестве добавок нашли широкое применение спирты и простые эфиры.

В связи с этим нами разработаны новые октаноповышающие добавки на базе алифатических спиртов – входящих в состав сивушного масла этанола, пропилового спирта, бутиловых и амиловых спиртов, а также сложных и простых эфиров.

Для повышения октанового числа низкооктановых бензинов вместо высокотоксичного тетраэтилсвинца (ТЭС) применяются кислородсодержащие соединения – оксигенаты – спирты и простые эфиры. В качестве добавки наиболее широко применяются эфиры.

Спиртовые добавки к бензинам используются в меньшей степени, чем эфиры, но в настоящее время интерес к ним возрос.

В США разработана и применяется рецептура высокооктанового топлива, содержащая 85 – 96 % бензина, 4,0-15 % смеси спиртов (этилового, пропилового и бутиловых). В Германии с 1981 года применяется бензин И-15, содержащий 15 % метанола. Бензоалканольные смеси используются в

Италии, Японии, Польше, Франции, Индии и других странах мира.

Нами приготовлены композиции на основе сивушного масла, метилацетата, ацетона, ацетонитрила, уротропина и исследована их антидетонационная стойкость (табл. 3.5 и 3.6).

Таблица 3.5

Состав октаноповышающих добавок

№ композиций	Состав, % об.				
	Сивушное масло	Метилацетат	Ацетон	Ацетонитрил	Уротропин
ОПД-1	70	10	13	5	2
ОПД-2	65	15	12	7	1
ОПД-3	60	20	15	5	-
ОПД-4	55	25	20	-	-
ОПД-5	50	20	15	13	2
ОПД-6	50	25	15	10	-
ОПД-7	75	10	10	5	-

Антидетонационная стойкость разработанных композиций была испытана на установке УИТ-85 (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Антидетонационная стойкость композиций

№	Композиция	Количество, %	Октановое число, ОЧМ		Прирост октанового числа
			без добавки	с добавкой	
1	ОПД-1	5,0	50	56,0	6,0
2	ОПД-1	8,0	69	74,0	5,0
3	ОПД-2	5,0	69	70,0	1,0
4	ОПД-2	10,0	69	74,0	5,0
5	ОПД-3	5,0	50	56,0	6,0
6	ОПД-3	10,0	72	74,0	2,0
7	ОПД-4	5,0	72	72,0	0

8	ОПД–4	10,0	69	76,0	7,0
9	ОПД–5	5,0	50	58,0	8,0
10	ОПД–5	10,0	69	79,0	10,0
11	ОПД–6	5,0	50	62,0	12,0
12	ОПД–6	5,0	69	71,0	2,0
13	ОПД–6	10,0	72	79,0	7,0

Нами на базе сивушного масла, ЭАФ, уксусной кислоты были синтезированы смесь алкилацетатов по известной методике. Полученные алкилацетаты были испытаны в качестве антидетонационных добавок. Результаты испытаний приведены в таблице 3.7.

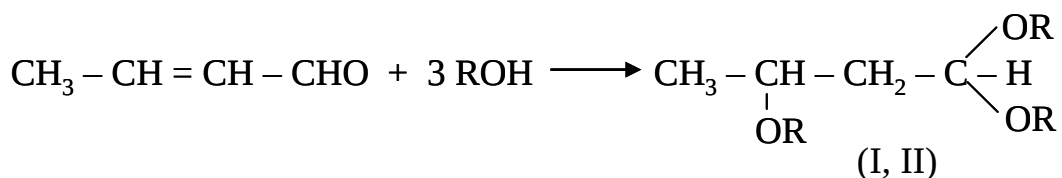
Таблица 3.7

Результаты испытаний смеси алкилацетатов в качестве октаноповышающих добавок

№	База катализат: прям. бензин	ОЧМ	Концентрация присадки % об.	ОЧМ	Прирост октанового числа
1	50:50	71,4	8	72,0	0,6
2	50:50	71,4	10	72,8	1,4
3	50:50	71,4	10	73,4	2,0
4	40:60	71,8	8	72,1	0,3

Как видно из данных таблицы наиболее смесь алкилацетатов является эффективным при введении на базовый бензин в количестве до 10 % масс., при этом увеличивается октановое число бензина до 2,0 единиц.

Изучен синтез алкоксибутанов на основе кротоновой фракции и сивушного масла. Реакция идет по схеме.



где R=алкилы входящие в состав сивушного масла.

Взаимодействие проводили по известной методике – конденсацией кротоновой фракции с сивушным маслом при соотношении 1:3 моль в присутствии катализаторов.

В качестве катализатора были использованы соляная кислота, хлористый аммоний, хлористый кальций и катионит КУ-2-8а в H^+ форме, целевые продукты выделяли ректификацией. На основе смеси алкоксибутанов (АОБ) получены композиции, которые были испытаны как октаноповышающие добавки (табл. 3.8).

Таблица 3.8

Состав и свойства октаноповышающих композиций

№	Состав композиций, % об.	Количество добавок, % об.	Октановое число (м.м.)		Прирост октанового числа
			без добавок	с добавкой	
1	АОБ -100	5,0	69,0	72,0	3,0
2	АОБ -100	8,0	69,0	75,3	6,3
3	АОБ -100	5,0	69,0	72,4	3,4
4	АОБ -100	10,0	69,0	74,4	5,4
5	Метанол -75,0 АОБ -25,0	10,0	72,0	76,0	4,0
6	Метанол -65,0 ацетальдегид-20,0 АОБ-15,0	10,0	72,0	78,4	6,4
7	Метанол -65,0 ацетальдегид-20,0 АОБ -15,0	10,0	69,0	75,0	6,0
8	Метанол -70,0 ацетальдегид-20,0 АОБ -9,0 уротропин – 1,0	10,0	69,0	76,0	7,0

Как видно из данных таблиц композиции № 6 – 8 являются

высокоэффективными октаноповышающими добавками. Их применение улучшает химические и эксплуатационные свойства бензина, снижает температуру помутнения. Если при использовании чистого метанола и метилацетата наблюдается фазовое разделение, то здесь оно не наблюдается. Уротропин и ацетат марганца, кроме использования в качестве октаноповышающих добавок и стабилизаторов, выполняют также роль антиокислителя.

3.3.2 Технология производства алкоксибутанов и получения октаноповышающих добавок на их основе

Технологическая схема производства алкоксибутанов на основе кротоновой фракции и сивушного масла в присутствии катализаторов приведена на рис.3.2.

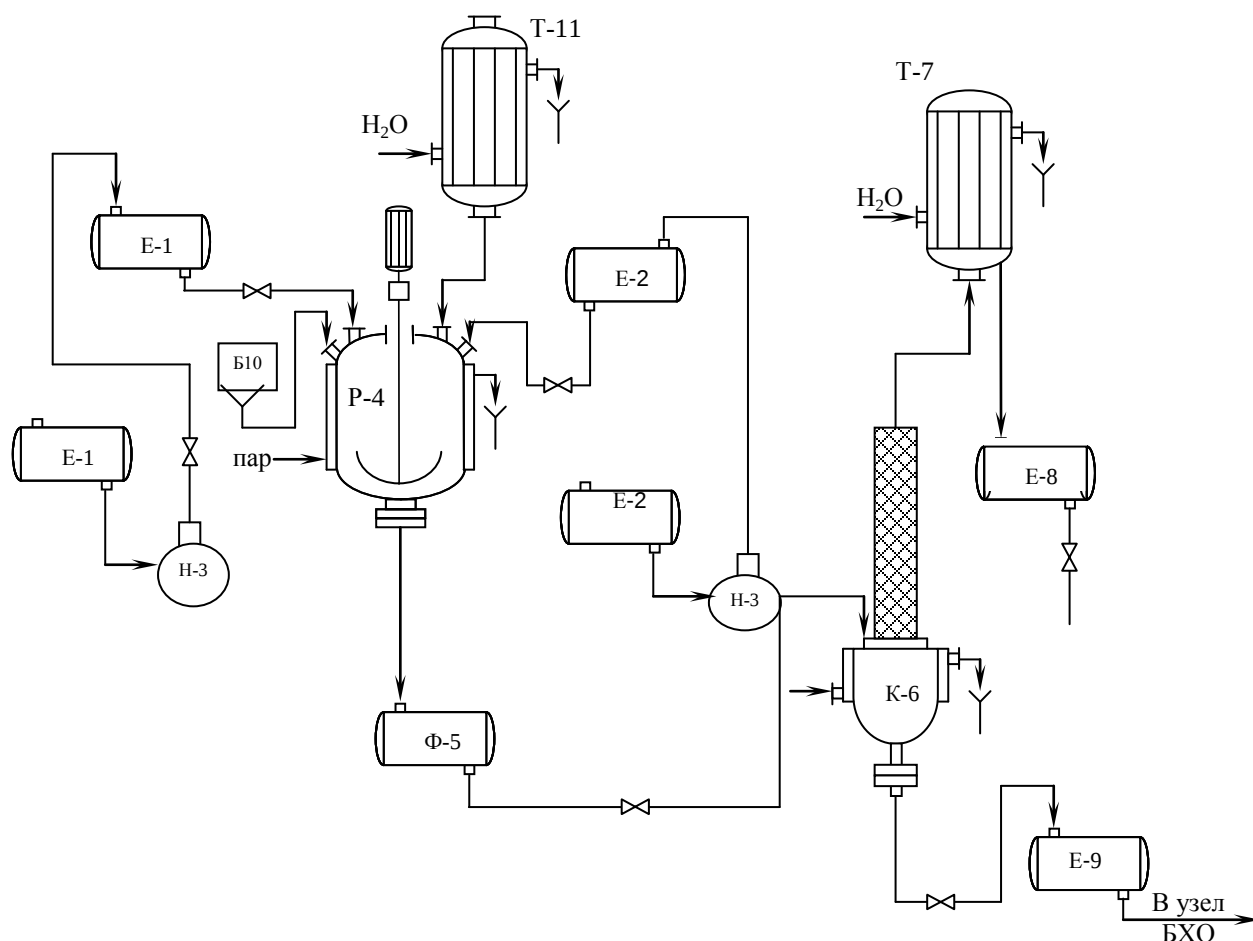


Рис.3.2. Принципиальная технологическая схема производства алкоксибутанов

Е-1 – емкость для кротоновой фракции; Е-2 – емкость для сивушного масла;

Н-3 – насос; Р-4 – реактор; Ф-5 – фильтр; К-6 – ректификационная колонна; Т-7 – дефлегматор; Е-8 – емкость для готовой продукции; Е-9 – емкость для побочных продуктов; Б-10 – бункер для катализатора; Т-11 – дефлегматор.

Из емкости поз.Е-1 через насос поз.Н-3 в реактор загружают кротоновую фракцию состава % об:

- массовая доля кротонового альдегида - 79,11
- массовая доля ацетальдегида - следы
- массовая доля паральдегида - 3,26
- массовая доля ацетона - 5,42
- массовая доля воды - 8,36
- массовая доля суммы примесей - 3,8

В качестве катализатора использовались хлористый аммоний; хлористый кальций; соляная кислота с массовой долей 28 %.

Загрузка реагентов в реактор осуществлялась одинаково в следующей последовательности:

- кротоновая фракция с массовой долей кротонового альдегида 79,11 % - 90 в.ч.
- соляная кислота в пересчете на 100 % HCl 13,3 в.ч.
- время подъема температуры до 75°C – 20 минут
- время выдержки до подачи сивушного масла при перемешивании (t=75°C) – 3 часа.

Затем к реакционной массе добавляют сивушное масла 174 в.ч, в том числе воды 5,1 в.ч.

Время дозировки сивушного масла 15 мин.

Время выдержки после загрузки сивушного масла при перемешивании 2-3 часа.

Общее время процесса – 3,6-4,6 часа.

Получается продукт смесь алкоксибутанов темно-коричневого цвета, с резким запахом и вязкой консистенции в количестве 300 в.ч.

Плотность раствора при 20°C – 0,908 г/см³.

Выход алкоксибутанов при оптимальных условиях достигается при применении в качестве катализатора хлористого аммония 51 % по кротоновому альдегиду и 28 % по сивушному маслу.

Алкоксибутаны выделяют из продуктов реакции ректификацией и используют в качестве октаноповышающих добавок. На основе алкоксибутанов готовят композиции с добавлением метанола, ацетона и ацетонитрила, которые также используются в качестве октаноповышающих добавок.

ВЫВОДЫ

1. Изучен метод разделения сивушного масла на индивидуальные компоненты, найдены оптимальных условий разделения.

Проведено систематическое исследование в области переработки сивушного масла – отхода биохимических производств. Созданы предпосылки организации безотходной технологии.

2. Разработана ресурсосберегающая технология получения алкилацетатов путем непрерывного взаимодействия уксусной кислоты с сивушным маслом в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов кислого характера с одновременной отгонкой образовавшегося алкилацетата при различном интервале температур. Установлены оптимальные концентрации и соотношение исходных веществ.

2. Впервые разработан способ получения алкоксибутанов на основе сивушного масла и отхода производства ацетальдегида – кротоновой фракции. Установлено, что при добавке алкоксибутанов на базовый бензин в количестве 8,0 % об. повышают его октановое число до 6,3 единиц.

4. Предложены различные композиции на основе сивушного масла с добавлением формальдегида – 20,0 %, метилацетата – 10,0 %, ацетона – 13,0 %, ацетонитрила – 5,0 %, уротропина – 2,0 % и испытаны в качестве октаноповышающих добавок. Установлено, что добавка этих композиции в количестве 5 – 8 % об. позволяет повысить октановое число бензина до 7 единиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.А. Каримов. «Наша главная задача – дальнейшее развитие страны и повышение благосостояния народа» //Народное слово. 30 января. 2014. № 21.
2. И.А. Каримов. Доклад Президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на заседании Кабинета Министров, посвященном основным итогам 2014 года и приоритетам социально-экономического развития на 2015 год. // Народное слово от 20.01.2014 г.
3. Патент РФ 21384762. Гареев и др. Способ разделения сивушного масла. Заявл. 19.02. 97. Оpubл.7.09.99.
4. Патент РФ. № 2138476. Гареев Г.А., Першин Н.С., Бовт В.В. Способ переработки сивушного масла. Заявл. 25.06.1998. Оpubл. 27.09.99
5. Чич Саида Казбековна. Разработка новых технологических приемов утилизации сивушных и подсивушных фракций на брагоректификационных установках. Дисс.канд. техн. наук. 05.18.01 Краснодар, 2007. 117с.
6. Гревцев А.Ф. Математические модели параметрического синтеза смесевых растворителей. Диссертация на соиск. степени кандидата технических наук. - Воронеж, 2002, 170 с.
7. Мариненко О.В. Разработка и математическое моделирование системы разделения нестандартных сивушных фракций брагоректификационных установок: Дис. канд. техн. наук, 05.18.12.- Краснодар, КубГТУ, 2006.124 с.
8. Пат. ФРГ МКИ С 07 С 67/08. Заявка 3712835; Заявл. 15.04.87; Оpubл.03.11.88.
9. Пат. Япон., МКИ С 07 С 69/14, С 07 С 67/08 /Икуи Самицу, Кобаяси Тосио; Дайсэру коге к.к. -№ 63-256690; Заявка, 2104554; Заявл. 12.10.88; Оpubл. 14.04.90 //Кокай токке кохо.Сер.3(2).-1990.-50.- С.559-561.-Яп.
- 10.Пат.4983757 США, МКИ С 07 С 69/76, С 07 с 233/00 /Ishikawa Jiro,

- Higuchi Hirofume, Ebata Shuji, Kida Koichi; Mitsubishi Gas Chemical Co.Дпс. № 500520; Заявл. 28.03.90; Оpubл. 8.01.91; Приор. 14.04.99. № 1-89737 (Япония); НКИ 560/103.
11. Пат. США, МКИ С 07 С 67/08, С 07 С 69/24, В 01 D 3/14.-№ 4027639; Заявка 4027639; Заявл. 31.08.90; Оpubл. 5.03.98.
12. Пат. 265 Франция, МКИ С 07 С 69/24, С 07 С 67/30. № 9003805; Заявл. 26.03.90; Оpubл. 27.09.91.
13. Пат. 286576 Германия, МКИ С 07 С 67/24. № 3302393; Заявл. 30.0.89; Оpubл. 31.01.91.
14. А.с. 1680688 РФ, МКИ С 07 С 67/08, С 07 С 69/30. № 4687500/04; Заявл. 3.05.89; Оpubл. 30.09.91.
15. Пат. № 1-1628669; Заявл. 27.06.89; Оpubл. 12.02.91 //Кокай токке кохо. Сер.3(2).-1991.-10.-С.297-301.-Яп.
16. Пат. 4314947 США, МКИ С 07 С 67/08, С 07 С 67/54, НКИ 260/410. Заявл. 21.12.78. № 971662; Оpubл. 9.02.92.
17. Wassel Magdy A., Allahaverdova Naila K., Adyamov Keykavus Y. Oxidation of ethanol to ethyl acetate on Sb-Mo oxide Catalysts //Collect. Czechoslov. chem. Commun.-1992.-57.-№ 3/-Р.446-449.-Англ.
18. Ерышов Б.Я. Этерификация. Сообщение 1-6 //Тр. Бурят. ин-та естеств. наук. /Бурят. фил. сиб. отд. АН РФ. 1977. № 14. С. 210-232.
19. А.с. 1143740 РФ. МКИ С 07 С 69/14, С 07 С 67/08. Заявл. 17.06.83, № 3645719/23-04, опубл. 1995. Б.И. № 9.
20. Пат. Япон., кл. 16 В 612.2, (С 07 С 69/15), № 51-46088; Заявл. 30.12.66, № 41-85840; Оpubл. 7.12.96.
21. Pettit Paul J., Anderson Robert B. Decomposition of n-and iso-butyl acetates on charcoal //Can. J. Chem. Eng.. 1998. 56 № 2. Р. 218-222 (англ.; рез. франц.).
22. А.с. ЧР, Кл. С 07 С 69/14, (С 07 С 69/14, 67/08) № 177697; Заявл. 24.09.75, № 6429-75; Оpubл. 15.03.99.
23. Пат. США. кл. 260-449 R, (С 07 С 27/06), № 4096/63; Заявл.

- 30.08.76; № 56; Оpubл. 20.06.98.
24. Пат. 125094 ПНР, МКИ С 07 С 67/08, С 07 С 69/14. Заявл. 04.03.80; № 222483; Оpubл. 28.02.95.
25. Вацуро К.В., Мищенко Т.Д. Именные реакции в органической химии. М.: Химия. 1996. 394 с.
26. Гинзбург О.Ф. Лабораторные работы по органической химии. М.: Высшая школа, 1994. С. 162-163.
27. Пат 4379028 США, МКИ В 01 D 3/40, НКИ 203/51. Заявл. 30.03.82; № 363638; Оpubл. 05.04.97.
28. Пат. 119030 ПНР, С 07 С 31/08, С 07 С 69/14. Заявл. 25.01.80, № 221611; Оpubл. 30.11.98.
29. Пат. 4471136 США, МКИ С 07 С 67/00, С 07 С 67/297 НКИ 560/265. Заявл. 19.08.82; № 369857; Оpubл. 11.09.94.
30. Пат 4468554 США, МКИ С 07 С 67/00, С 07 С 67/297, С 07 С 69/14, НКИ 560/265. Заявл. 17.08.81; № 244578; Оpubл. 14.08.94.
31. Пат. Япон. кл. 16 А 6, (С 07 С 69/00), № 54-46701; Заявл. 22.09.77; № 52-133383; Оpubл. 12.04.99.
32. А.с. 1659398, РФ, МКИ С 07 С 69/14, 67/56, 49/10, 45/76 / Л.Н.Янкитова, Н.Г.Сухих, Т.А.Суханова, В.М.Мухин; Дзержинск фил. Гос. НИИ по пром. и сан. очистке газов.- № 4626853/04; Заявл. 26.12.88; Оpubл. 30.06.91. Бюл. № 24.
33. Пат. 35432 Япония, МКИ⁵ С 07 С 31/8, В 01 D 3/40 /Кано Йоси-кадзу, Хоридзоэ Хиротоси, Танимото Тэцуя; Цусё сангёсё киси сангё - кёкутё. № 64-139237; Заявл. 2.06.89; Оpubл. 11.01.91 //Кокай токкё кохо. Сер 3(2).-1990.-2.-С.235-239.-Яп.
34. Пат. 35433 Япония, МКИ⁵ С 07 С 31/08, С 07 С 29/82 /Хоридзоэ Хиротоси; Цусё сангёсё киси сангёгёкутё. № 64-139238; Заявл. 2.06.89; Оpubл. 11.01.98 //Кокай токкё кохо. Сер 3(2).-1990.-2.-С.241-245.Яп.
35. Пат. 249741 Япония, МКИ⁵ С 07 С 31/08, С 07 С 29/84 /Муто

- Цунихиса, Канээ Масару, Хаями Сэйносин, Хирохама Масая; Цусё сангёсё киси сангёкёкутё. № 63-199800; Заявл.12.08.98. Оpubл. 20.02.90 //Кокай токкё кохо. Сер 3(2).-1998.-22.-С.275-280.-Яп.
- 36.Рост потребления кислородсодержащих присадок к топливам в США. // Oil and Gas J. – 1995, 90, №48, С. 48-50. РЖХ 1993, 81159.
- 37.Курбанов А.А., Ибрагимов К.А., Досумова Э.Я. и др. Проблема вывода свинцовых добавок из состава бензинов Ферганского НПЗ. // Узб. Журн. Нефти и газа. 2002, № 3, С. 21.
- 38.Andhelaihe J., Covaci F., Stefan J. Метилловый спирт как антидетонационная и антиэмиссионная добавка для карбюраторных двигателей. // Dul. Inst petrol si dazl, 1996; №3, С. 43-47; РЖХ; 1998, 2П208.
- 39.Пат. 5102428 (США). Процесс производства диизопропилового эфира и бензина. // Owen H., Harands M. Заявл. 20.1089, опубл. 7.4.92, РЖХ, 1997, 20П139П.
- 40.Anderson E. Использование этанола в бензинах нового состава. // Chem and News, 1996, 70, №41, С. 8.
- 41.Орехова А. Использование присадок и добавок наиболее экономичный способ повышения качества бензина. // The chemical Jornal, 2002, №2, С. 42-44.