

ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕДОБЫЧИ, НЕФТЕХИМИИ, НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

УДК 665.633

И. Н. Гончарова, Р. Р. Заббаров

ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОЛЕФИНА НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ

Ключевые слова: гексен-1, этанол, уксусная кислота, ацетальдегид, реакционная способность.

Показана возможность получения кислородсодержащих соединений на основе олефина нормального строения – гексена-1. Изучены кинетические закономерности взаимодействия гексена-1 с этанолом, уксусной кислотой и ацетальдегидом от температуры при соотношении реагентов 1:1.

Keywords: geksen-1, ethanol, acetic acid, acetaldehyde, reactionary ability.

Possibility of receiving oxygen-containing connections on the basis of an olefin of a normal structure – geksen-1 is shown. Kinetic regularities of interaction geksen-1 with ethanol, acetic acid and ethyl aldehyde from temperature are studied at a ratio of reagents 1:1.

Введение

Основные тенденции, наблюдаемые в последние годы в химмотологии автобензинов, обусловлены, главным образом, требованиями охраны окружающей среды. Эти требования выражаются весьма жёсткими ограничениями по содержанию в выхлопных газах двигателей вредных примесей (углеводороды, оксиды углерода, азота, серы), а также запретом к применению в товарных автобензинах традиционных присадок на базе органических соединений свинца. Важным шагом в направлении повышения качества бензина в России явилась разработка и введение в действие с 01.01.1999 г. нового стандарта на бензины – ГОСТ Р51105-97. Этот стандарт предусматривает выпуск четырех марок бензинов: «Нормаль 80», «Регуляр 91», «Регуляр 92», «Премиум 95» и «Супер 98». Все марки бензинов – неэтилированные, должны содержать не более 0,05% серы, не более 5% бензола [1]. Несмотря на определенные продвижения в этом направлении, качество этих бензинов существенно уступает современным международным требованиям, особенно в высоком содержании в них ароматических углеводородов и в них не предусмотрено обязательное присутствие кислородсодержащих добавок – оксигенатов. Как известно, эти два показателя имеют определяющее значение для остаточного содержания в выхлопных газах оксида углерода и углеводородов. Поэтому сегодня главной проблемой нефтеперерабатывающей отрасли России является повышение качества бензина и особенно улучшение его экологических свойств [2]. Одним из таких решений является использование в составе бензинов кислородсодержащих соединений, среди которых центральное место занимают низшие спирты. Кислородсодержащие соединения обладают высоким октановым числом, низкой летучестью и достаточно высокими экологическими характеристиками [3].

Среди кислородсодержащих соединений метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) нашел наиболее широкое применение благодаря лучшим физико-

химическим характеристикам в сравнении со спиртами и, в частности, с этанолом [4]. Однако в зарубежной печати появились публикации о вредности МТБЭ и возможном запрете производства бензинов, содержащих эту добавку [5]. В этой связи, а также с последними ограничениями по применению МТБЭ в составе бензинов в последние годы огромный интерес вызывает этанол.

Экспериментальная часть

В данной работе была исследована возможность получения кислородсодержащих соединений на основе олефина нормального строения. Были проведены эксперименты получения кислородсодержащих соединений с варьированием температур процесса.

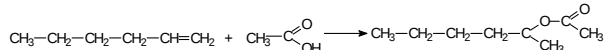
Объектами для исследований были выбраны гексен-1, этанол, уксусная кислота, ацетальдегид. Концентрацию катализатора поддерживали постоянно, приблизительно 1%, соотношение реагентов – 1:1. Для изучения реакционной способности гексена-1 с этанолом, уксусной кислотой и ацетальдегидом были проведены эксперименты при следующих условиях, представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Условия проведения реакции

№ эксперимента	Температура, °С	Состав исходной смеси, гр.			
		Гексен-1	Этанол	Уксусная кислота	Ацетальдегид
1	50	387,7	212,4	0	0
2	60	387,6	212,3	0	0
3	80	387,8	212,3	0	0
4	100	388,0	212,0	0	0
5	50	350,3	0	250,08	0
6	60	350,2	0	250,05	0
7	70	350,1	0	250,10	0
8	100	350,2	0	250,16	0
9	40	393,8	0	0	206,33
10	60	393,9	0	0	206,41
11	80	393,9	0	0	206,39

Обсуждение результатов

В ходе проведенных исследований взаимодействия гексена-1 с этанолом в интервале температур от 50 до 100°C образование кислородсодержащих соединений не наблюдалось. В то же время, при взаимодействии гексена-1 с уксусной кислотой при повышенных температурах был обнаружен сложный эфир – гексилацетат [6]:



Содержание гексилацетата в реакционной массе увеличивается с повышением температуры и прямолинейно растет с течением времени.

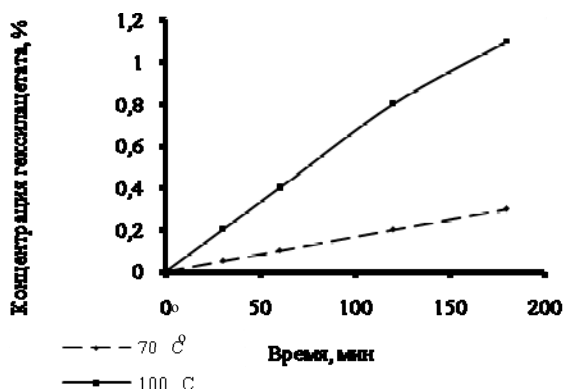
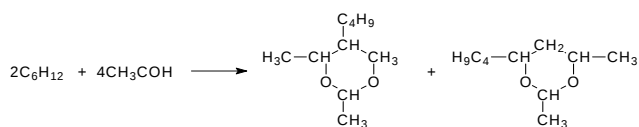


Рис. 1 – Зависимость концентрации гексилацетата от времени при взаимодействии гексена-1 с уксусной кислотой при температурах 70 и 100°C

При этом же соотношении исходных реагентов, как видно из графика (рис.1), увеличение температуры приводит к значительному увеличению содержания продукта в реакционной массе. Прямолинейный рост концентрации продуктов в реакционной массе свидетельствует о том, что реакция не достигла своего равновесного состояния [6].

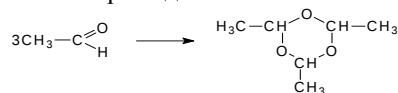
Таким образом, в ходе экспериментальных исследований взаимодействия гексена-1 с уксусной кислотой показано, что на их основе возможно получение сложного эфира – гексилацетата. Его образование наблюдается при повышенных температурах, начиная с 70°C, что обусловлено низкой реакционной способностью гексена-1. Ужесточение условий реакции, а именно температуры, приводит к резкому росту скорости реакции, а именно для получения гексилацетата в промышленных условиях необходимы довольно жесткие условия – температура выше 100°C и давление для поддержания реагентов в жидком состоянии.

При температуре реакции 60°C наблюдалось образование паральдегида и циклических ацеталей: 2,6-диметил-5-бутил-1,3-диоксан и 2,4-диметил-6-бутил-1,3-диоксан:



Зависимость содержания продуктов в реакционной смеси от времени приведена на рис.2. Как

видно из графика (рис.2) при данных условиях основным продуктом является паральдегид, содержание которого достигает 12%:



Содержание циклических ацеталей растет равномерно, но очень медленно. Дальнейшее повышение температуры приводит к интенсификации реакции образования ацеталей, в то же время реакция полимеризации ацетальдегида в паральдегид протекает в гораздо меньшей степени.

Но при этих условиях наблюдается образование еще одного продукта полимеризации ацетальдегида с дальнейшей дегидратацией – бутеналю. Зависимость содержания продуктов реакции от времени при соотношении гексена-1 с ацетальдегидом приведена на рис.3.

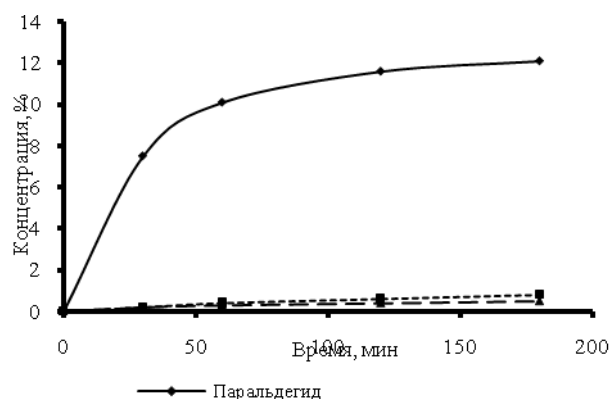


Рис. 2 – Зависимость концентрации продуктов от времени при взаимодействии гексена-1 с ацетальдегидом при температуре 60°C

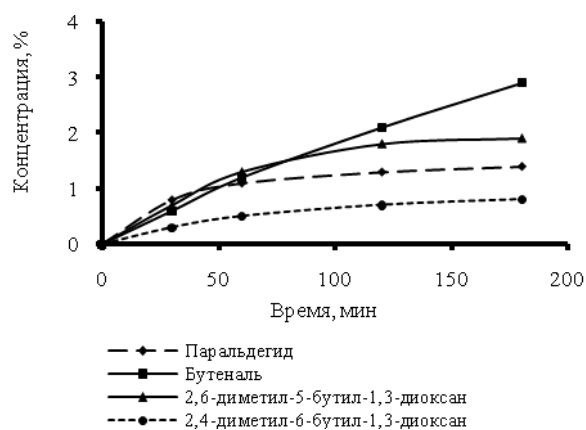


Рис. 3 – Зависимость концентрации продуктов реакции от времени при взаимодействии гексена-1 с ацетальдегидом при температуре 80°C

Было установлено, что с увеличением температуры реакции содержание паральдегида снижается, а содержание циклических ацеталей идет в рост, что и видно из рис.4.

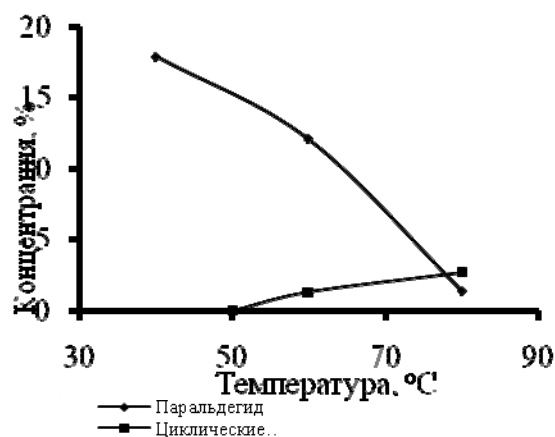


Рис. 4 – Зависимость концентрации продуктов реакции от температуры при взаимодействии гексена-1 и ацетальдегида

Резкое снижение содержания паральдегида объясняется тем, что реакция образования паральдегида является экзотермичной.

Выводы

1. В ходе проделанной работы была исследована возможность получения кислородсодержащих соединений на основе олефина нормального строения – гексена-1.

2. При взаимодействии гексена-1 с этанолом в интервале температур от 50 до 100°C при соотношении реагентов 1:1 образование кислородсодержащих соединений не наблюдалось.

3. При взаимодействии гексена-1 с уксусной кислотой при повышенных температурах наблюдалось образование сложного эфира – гексилацетата, при чем реакция образования гексилацетата происходила с высокой селективностью, но при этом происходила высокая коррозия оборудования, обусловленная использованием уксусной кислоты.

4. При взаимодействии гексена-1 с ацетальдегидом в реакционной массе были выявлены продукты взаимодействия гексена-1 и ацетальдегида, и продукты полимеризации самого ацетальдегида: паральдегид и бутеналь. В ходе хромато-масс-спектрометрических анализов было установлено, что продуктами взаимодействия гексена и паральдегида являются: 2,6-диметил-5-бутил-1,3-диоксан и 2,4-диметил-6-бутил-1,3-диоксан. Причем, повышение температуры приводит к увеличению селективности, выхода целевых продуктов, в то же время к уменьшению этих показателей для продукта полимеризации ацетальдегида.

5. Проведенные эксперименты говорят о возможности получения кислородсодержащих соединений на основе олефина нормального строения – гексена-1.

Литература

1. Мутугуллина И.А., Зверева Э.Р., Зиннатуллина Р.В., Фатхиева З.Ф. Изучения влияния присадок на эксплуатационные свойства топочных мазутов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – №18. – С.229 – 233.
2. Дюрик Н.М., Князьков А.Л., Овчинников Т.Ф., Есипко Е.А. Перспективы производства высокооктановых автомобильных бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2001. – № 6. – С.9 – 12.
3. В. Е. Емельянов Производство автомобильных бензинов в России // Нефтегазовые технологии. – 2001. – № 2. – С.30 – 33.
4. Хуснутдинов И.Ш., Ахметзянов А.М., Журавлева М.В., Гончарова И.Н. Исследование реакционной способности α -олефинов нормального строения в реакции этерификации этиловым спиртом // Химия и химическая технология – Иваново. – Т.50. – вып.7. – 2007 – С.12 – 13.
5. Grow P. MTBE debate Oil and Gas Journal, 2000, v. 98, № 7, p. 25.
6. Гончарова И.Н., Заббаров Р.Р. Изучение реакционной способности α -олефинов нормального строения с этиловым спиртом // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т.15. – №11. – С.13 – 14.