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 температуры 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 Ацеталь- дегид 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 – бутенала. 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° С 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, причем 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.