ВЫДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ АВТОМОБИЛЬНОГО БЕНЗИНА С ЦЕЛЬЮ ДОВЕДЕНИЯ ЕГО ДО НОРМ ЕВРО-5

Муртазаев Ферузбек Исматович
ассистент,
Каршинский инженерно – экономический институт,
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: feruz.murtazayev@bk.ru

Махмудов Мухтор Жамолович
д-р хим. наук, доцент,
Бухарский инженерно – технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: makhmudov.mukhtor@mail.ru

Наубеев Темирбек Хасетуллаевич
канд. хим. наук,
Каракалпакский государственный университет
Республика Каракалпакстан, г. Нукус
E-mail: timan05mail.ru

ISOLATION OF AROMATIC HYDROCARBONS FROM AUTOMOTIVE GASOLINE WITH THE PURPOSE OF BRINGING IT TO EURO-5 STANDARDS

Feruzbek Murtazaev
Assistant,
Karshi Engineering and Economics Institute,
Republic of Uzbekistan, Karshi

Mukhtor Makhmudov
Doct. Chem. Sciences, Associate Professor,
Bukhara Engineering Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Bukhara

Temirbek Naubeev
Cand. Chem. Sci.,
Karakalpak State University
Republic of Karakalpakstan, Nukus

АННОТАЦИЯ

Ароматические углеводороды способны более сильно адсорбироваться на специально подобранных адсорбентах, чем парафиновые и нафтеновые углеводороды, на этом основано их адсорбционное выделение из нефтяных продуктов. Объектом исследования был низкооктановый автомобильный бензин с повышенным содержанием ароматических углеводородов и силикагель марки КСК. Определена емкость активированного силикагеля КСК по различным парафиновым и ароматическим сорбатам криоскопическим методом в жидкой фазе, с целью деароматизации автомобильного бензина адсорбционным методом. Проведя процесс частичной деароматизации исходного бензина с содержанием ароматических углеводородов – 48,78%, удалось снизить их содержание до 34,65%.

ABSTRACT

Aromatic hydrocarbons are capable of more strongly adsorbed on specially selected adsorbents than paraffinic and naphthenic hydrocarbons, on this based their adsorption allocation from petroleum products. The object of the study was low-octane gasoline with a high content of aromatic hydrocarbons and silica gel KSK. Determined capacity of activated silica gel KSK, for various paraffinic and aromatic sorbates by cryoscopic method in the liquid phase, in order to dearomatization of gasoline by absorption method. After the process of partial dearomatization of the original gasoline, containing aromatic hydrocarbons – 48,78%, managed to reduce their content to 34,65%.

Библиографическое описание: Муртазаев Ф.И., Махмудов М.Ж., Наубеев Т.Х. ВЫДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ АВТОМОБИЛЬНОГО БЕНЗИНА С ЦЕЛЬЮ ДОВЕДЕНИЯ ЕГО ДО НОРМ ЕВРО-5 // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2021. 11(92). URL: https://7universum.com/ru/tech/archive/item/12662

Ключевые слова: бензин, адсорбент, деароматизация, ароматические углеводороды.
Keywords: petrol adsorbent dearomatization, aromatic hydrocarbons.

В последние годы к экологическим свойствам автомобильных бензинов стали предъявлять очень жесткие требования. Применение экологически чистых модифицированных бензинов в автомобилях наряду с совершенствованием конструкции и рабочего процесса двигателей позволит обеспечить минимальное количество токсичных веществ в отработанных газах [1].

Экологический стандарт Евро-1 стал первым шагом к улучшению экологической ситуации. С 1992 г. он действовал в странах ЕС, Японии и США. Был отменен в 1995 г., заменой стал Экологический стандарт Евро-2, который значительно ужесточил требования к топливу и к уровню выброса токсинов дизельными и бензиновыми двигателями.

Экологический стандарт Евро-3, где допустимые показатели выброса загрязняющих атмосферу веществ были снижены сразу на 30 – 40%. В экологическом стандарте Евро-4, где новые Евро, нормы жестче предыдущих на 65 – 70%.

Экологический стандарт Евро-5 в Европе действует с 2009 г. Для этого класса уже начали производить новый тип топлива, который будет содержать минимальное количество примесей, загрязняющих окружающую среду [2].

Основными требованиями, предъявляемыми к качеству автомобильных топлив, являются снижение содержания серы и ароматических углеводородов [3].

Всемирной топливной Хартией предлагается нормировать как общее содержание ароматических углеводородов, так и отдельно. В настоящее время для перехода на Евростандарты и производство экологически чистого автобензина основной задачей считается нормирование в его составе содержания ароматических углеводородов, в первую очередь бензола.

Как известно [4], существуют различные методы выделения ароматических углеводородов: азеотропная перегонка, экстрактивная перегонка, экстракция и адсорбционное выделение. Нами для выделения аренов автомобильного топлива выбран более простой, доступный и универсальный метод адсорбционного выделения.

Ароматические углеводороды способны более сильно адсорбироваться на специально подобранных адсорбентах, чем парафиновые и нафтеновые углеводороды; на этом основано их выделение из нефтяных продуктов.

Разделение сложных смесей при помощи адсорбционного метода в лабораторной практике применяют уже давно – с 1903 г. Метод предложен русским ученым М.С. Цветом [5].

Адсорбенты, применяемые для извлечения ароматических углеводородов из нефтяных фракций, должны обладать большой избирательной способностью, механической прочностью, длительным сроком службы; они должны легко регенерироваться, быть химически инертными по отношению к разделяемым компонентам и экономически доступными. Исследование различных адсорбентов для разделения смеси толуол – изооктан показало, что наибольшей селективностью обладают активированный уголь, оксид алюминия и силикагель. Однако малая прочность угля затрудняет применение его для адсорбции в жидкой фазе. В промышленности для выделения ароматических углеводородов используют силикагель [6].

Объекты и методы исследования: В работе использован комплекс классических и современных методов исследования.

Объектом исследования был низкооктановый автомобильный бензин с повышенным содержанием ароматических углеводородов и силикагель КСК.

Проведенными многолетними исследованиями в ИОНХ АН РУз в области выделения ароматических углеводородов из нефтяных фракций и газоконденсатов установлено, что оптимальным адсорбентом для извлечения аренов, является силикагель крупнопористый КСК, обработанный по специальной методике [6] и характеризующийся следующими параметрами: насыпной вес 0,39 г/см^3, удельная поверхность 338 м^2/г, истинный удельный вес 0,611, объем пор 1,19 см^3/г, средний радиус пор 7,0 нм, пористость 70%, влагоемкость при 20^{o}C – 2,5%, при 40^{o}C – 4,6%, при 60^{o}C – 7,8%, при 100^{o}C – 119%.

Активирование сорбента заключается в следующем: измельченный силикагель необходимой фракции заливается концентрированной соляной кислотой и слегка нагревается при постоянном перемешивании. После охлаждения силикагель промывается дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион – Cl; к промытому силикагелю приливается перекись водорода и оставляется на 4 часа. Обработанный силикагель высушивается до воздушно – сухого состояния, а затем прокаливается при 170^{o}C в течение 6-ти часов.

Определялась емкость активированного силикагеля КСК по различным парафиновым и ароматическим сорбатам криоскопическим методом в жидкой фазе (разработка ИОНХ АН РУз) [6]. Суть метода заключается в депрессии температуры кристаллизации раствора вещества в циклогексане при прохождении через слой сорбента в стеклянной хроматографической колонке. Фильтраты собирают по 10 г и определяют температуру застывания (t_3). Температуры 2%-ного раствора (t_2) и очищенного циклогексана (t_1) углем БАУ определяют заранее. По формуле определяют молярные проценты, которые затем перечитываются на весовые.

$$A = \frac{t_3 - t_2}{t_1 - t_2} * 100\%$$

По данным А.В. Киселева [8], преимущественная адсорбция ароматических углеводородов на силикагеле объясняется образованием молекулярных

соединений (π-комплексов) между бензолом – электронодонорной молекулой и силикагелем – электроноакцепторным и протонно-донорным адсорбентом.

Образование комплексного соединения ароматических углеводородов с ионами на поверхности адсорбента происходит вследствие возникновения дипольного момента в электронейтральной молекуле ароматических углеводородов под влиянием электростатического поля поверхности адсорбента.

Групповой углеводородный состав бензина определенный адсорбционно-криоскопическим методом приведён в табл. 1.

Таблица 1.

Содержание углеводородов в бензине и низшей фракции

№	Наименование	Содержание углеводородов, % масс.		
		ароматических	н-парафиновых	изо-парафиновых+ нафтеновых
1	Бензин	48,78	26,82	24,4

Укрупненный опыт по деароматизации исходного бензина проводили адсорбционным методом. Количество силикагеля КСК брали в соответствии с определенной их динамической емкостью (табл. 2).

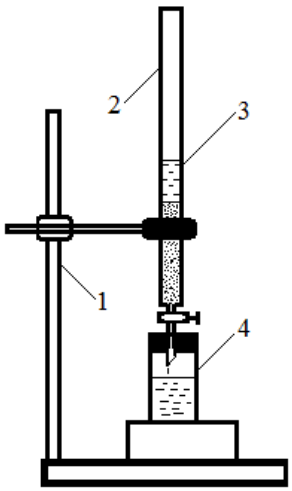
Как видно из приведенных данных силикагель КСК не адсорбирует другие углеводороды, кроме ароматических. Исключение составляет тетралин, т.к. он гибридного строения – циклогексан с бензолом.

Таблица 2.

Динамическая емкость активированного силикагеля КСК по различным углеводородам

Адсорбент	Условия предварит. обработки	Емкость г/100г по											
		н-гексану		изооктану		декалину		тетралину		бензолу		нафталину	
	t°C, час	до проскока	полная	до проскока	полная	до проскока	полная	до проскока	полная	до проскока	полная	до проскока	полная
КСК	170°C, 6 час	0	0	0	0	0	0	0	1,35	0	2,00	2,00	4,25

В адсорбционную колонку (рис. 1) засыпали 600 г активированного соляной кислотой высушенного силикагеля КСК.



1 – штатив, 2 – стеклянная колонка, 3 – адсорбент, 4 – приемник

Рисунок 1. Адсорбционная колонка

Налили петролейный эфир в количестве 100 мл с температурным пределом к.к. – 70°C для снятия теплоты смачивания сорбента. Как только петролейный эфир полностью смочил сорбент, в колонку залили рассчитанное количество автомобильного бензина и элюировали его со скоростью 0,4 объема в час.

Для чистоты эксперимента петролейный эфир взят с температурным пределом к.к. – 40°C с целью исключения в нем присутствия ароматических углеводородов. Элюирование продолжали до полного истечения бензина.

В качестве десорбирующей жидкости использован этиловый спирт, как обладающий значительной специфической энергией адсорбции.

Присутствие аренов в фильтрате отмечали формалитовой реакцией: в пробирку помещали 1 мл 98%-й бесцветной серной кислоты, добавляли 2 – 3 капли 10%-го раствора формалина и столько же продукта. При отсутствии аренов смесь остается бесцветной или слегка желтой. Ярко – красное окрашивание указывало на появление в отобранной фракции аренов. Концом проведения опыта считается появление чистого этилового спирта.

Полученную смесь удаленных из бензина ароматических углеводородов с этиловым спиртом в делительной воронке отмыли дистиллированной водой, высушили прокаленным синтетическим цеолитом NaA. Выделенный излишек углеводородов может быть использован в качестве сырья для нефтехимического синтеза.

Результаты и их обсуждение: Определенная динамическая емкость по бензолу КСК исходного и КСК активированного HC1 приведена в табл. 3.

Таблица 3.

Динамическая емкость активированного силикагеля КСК по бензолу

Сорбент	Термообработка, °С	Емкость, % масс
КСК, исх.	170°С, 6 час	1,45
КСК, акт.НС1	170°С, 6 час	2,0

Как видно из приведенных данных, емкость активированного силикагеля выше – 2,00% против 1,45.

На рис. 2 приводится выходная кривая активированного силикагеля КСК по бензолу.

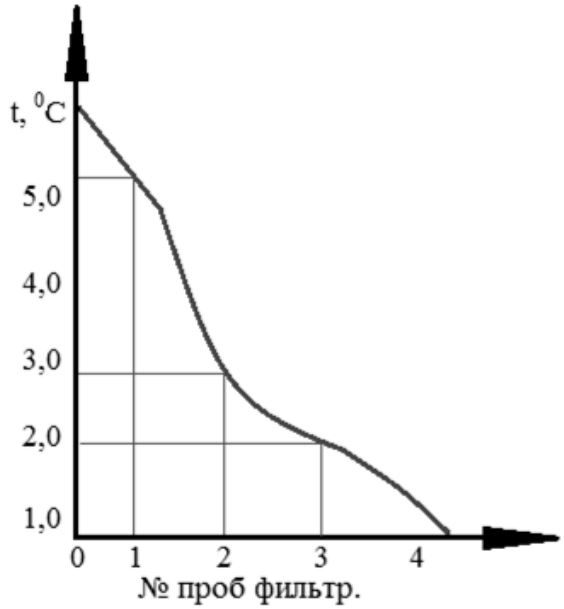


Рисунок 2. Выходная кривая активированного силикагеля КСК по бензолу

Исходя из полученных данных в дальнейшей работе для дearоматизации автомобильного топлива использовали активированный силикагель.

Проведя процесс частичной дearоматизации исходного бензина с содержанием ароматических углеводородов – 48,78%, удалось снизить их содержание до 34,65% (табл. 4).

Таблица 4.

Содержание ароматических углеводородов до и после частичной дearоматизации бензина

Наименование	Ароматические углеводороды,(% масс)
Бензин исходный	48,78
Бензин частично дearоматизированный	34,65

По нормам Евро-5 в бензине содержание бензола должно быть не более 1% (об.). Методом газо-жидкостной хроматографии определили количество бензола в полученном бензине. Содержание бензола в составе дearоматизованного бензина составило – 1,52%. Исходя из вышеизложенных экспериментальных данных следует, что необходимо удаление согласно требованиям Евро-5 порядка 7,2% масс. бензола. Для этого расчетным путем установлено количество цеолита NaX, необходимое для проведения процесса дearоматизации и проведен сам процесс.

Таким образом, достигнуто требование Евро-5 к низкооктановому автомобильному бензину и достигнуто содержание бензола 1% об.

Выделенный излишек бензола может быть использован для различных целей: в качестве реактива, для нефтехимического синтеза и др.

Как видно из приведенных данных, активированный силикагель является избирательным адсорбентом по отношению к ароматическим углеводородам. Согласно проведённым нами исследованиям путём частичной дearоматизации автомобильного бензина с помощью адсорбента силикагеля КСК удалось снизить содержание ароматических углеводородов до – 34,65%, что удовлетворяет нормам стандарта Евро-5 (не более 35%) и цеолитом NaX – содержание бензола (не более 1%).

Список литературы:

1. Лиханов В.А., Сайкин А.М. Снижение токсичности автотранспортных дизелей. – М.: Колос, 1994. – 224 с.
2. Хазиев А.А. Современные требования к качеству автомобильных бензинов // Сб. трудов по матер. 66-ой научно-методич. и научно-исслед. конф. МАДИ (ГТУ) – М.: МАДИ (ГТУ), 2008. – С. 212–215.
3. Картошкин А.П. Топливо для автотракторной техники: справочник: учеб. пособие / А.П. Картошкин – М.: Академия, 2012. – 192 с.
4. Сулимов А.Д. Выделение ароматических углеводородов из нефтяного сырья. Новая техника нефтяной промышленности. Москва, Гостоптехиздат, 1959. – 61 с.
5. Цвет М.С. Хроматографический адсорбционный анализ. Избранные работы. – М.: Изд-во АН СССР, 1946. – 273 с.

6. Рябова Н.Д. Адсорбенты для светлых нефтепродуктов. Ташкент, ФАН, 1975. – 144 с.
7. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1976. – 448 с.
8. Комаров В.С. Адсорбенты и их свойства. Минск, Изд-во «Наука и техника», 1997. – 248 с.