

**БАРЫШНИКОВА НАТАЛИЯ АНАТОЛЬЕВНА**

**КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ И  
ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА МОНОМЕРОВ ДЛЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ  
КАУЧУКОВ В ВЫСОКООКТАНОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ МОТОРНЫХ  
ТОПЛИВ**

03.00.16 – Экология

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Работа выполнена на кафедре «Технология органического и нефтехимического синтеза» ГОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор Леванова Светлана Васильевна

Официальные оппоненты:  
доктор химических наук, профессор Буланова Анжела Владимировна

кандидат технических наук Перешивайлов Леонид Александрович

Ведущая организация: Институт экологии Волжского бассейна РАН г. Тольятти

Защита состоится «15» февраля 2005 г. в **13** час на заседании диссертационного совета К 212.218.02 при ГОУ ВПО «Самарский государственный университет» по адресу: 443011, г. Самара, ул. Академика Павлова 1, зал заседаний.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО «Самарский государственный университет»

Автореферат разослан

« **14** » января 2005 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат биологических наук,  
доцент

О.А. Ведясова

## Общая характеристика работы

Самарская область характеризуется высокой концентрацией производств, загрязняющих окружающую среду. Основные источники выбросов вредных веществ в атмосферу – автотранспорт, предприятия энергетики, машиностроительной и химической промышленности. Среднегодовые концентрации таких веществ как формальдегид, диоксид азота и аммиак в г. Тольятти в 2003г значительно превысили предельно-допустимые концентрации (таблица 1). Большое значение для оздоровления экологической обстановки области могут иметь: отказ от применения экологически вредных топлив путем замены их на более безопасные; создание экологически чистых технологий; углубленная переработка и квалифицированное использование промышленных отходов.

**Актуальность работы.** При производстве мономеров для синтетических каучуков (СК) на ООО «Тольяттикаучук» образуется большое количество побочных продуктов и отходов производства, которые долгие годы не находили квалифицированного применения и, в основном, использовались в качестве топлива или сжигались без теплоиспользования (рис.1). В результате сжигания в атмосферу попадает большое количество дымовых газов. В то же время, как показывает анализ литературы, часть этих отходов может служить сырьем для получения высокооктановых компонентов моторных топлив.

В связи с вышеизложенным представляется актуальной и практически значимой возможность комплексной переработки побочных продуктов и отходов производства мономеров СК в высокооктановые компоненты моторных топлив. При этом получается эколого - экономический эффект, так как:

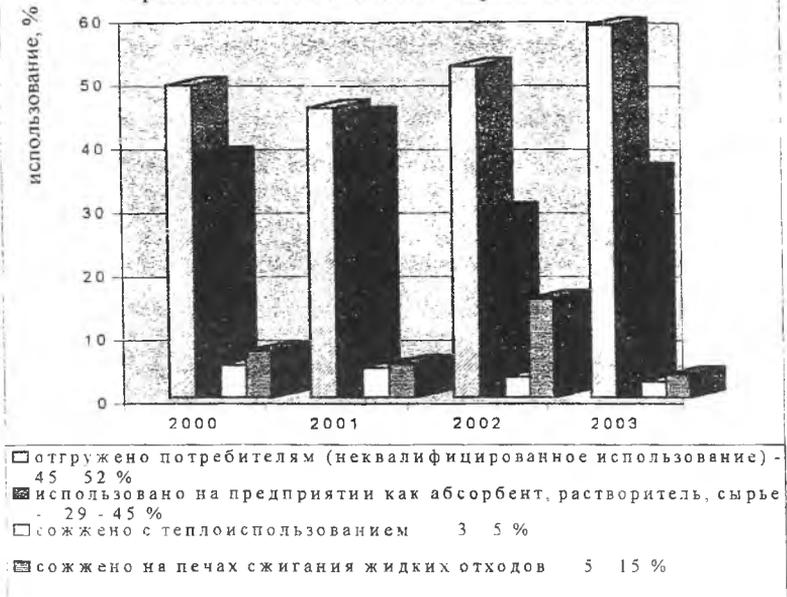
- снижается давление на окружающую среду за счет уменьшения выбросов;
- более полно используется углеводородное сырье и уменьшается количество промышленных отходов;
- получают востребованные технические продукты с улучшенными экологическими показателями.

Таблица 1

Значения индекса загрязнения атмосферы (ИЗА) на границе  
селитебной зоны и санитарно – защитной зоны ООО «Тольяттикаучук»

Вещества загрязняющие атмосферу	Класс опасности	ПДК в воздухе населенных мест, мг/м <sup>3</sup>	Среднегодовая концентрация за 2003 г. мг/м <sup>3</sup>	ИЗА
Формальдегид	2	0,003	0,016	5,3
Диоксид азота	2	0,04	0,094	2,3
Оксид азота	3	0,06	0,038	0,6
Аммиак	4	0,04	0,134	3,3
Оксид углерода	4	3	2,472	0,8
				12,3

Рис. 1 Направления реализации побочных продуктов и отходов производства мономеров для СК



**Цель настоящей работы** -- разработка комплексной переработки побочных продуктов и отходов производства мономеров ООО «Тольяттикаучук».

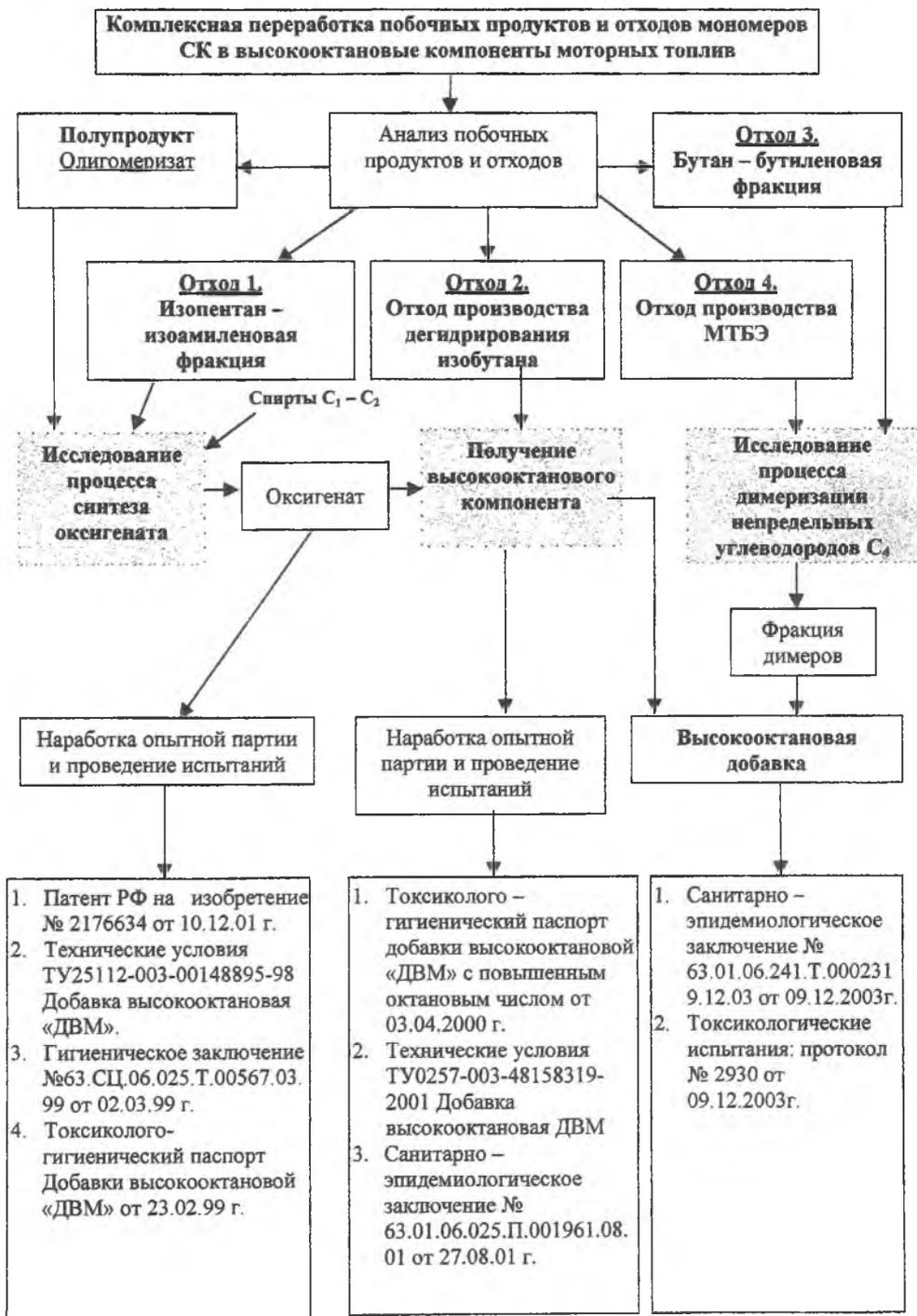
Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Провести системный анализ углеводородных отходов и побочных продуктов производства мономеров ООО «Тольяттикаучук».
2. Изучить процесс синтеза оксигенатов на базе углеводородных фракций  $C_5 - C_9$  для получения компонентов моторных топлив.
3. Изучить процесс димеризации алкенов  $C_4$  для получения высокооктанового компонента моторного топлива.
4. Изучить возможность использования отхода производства, содержащего ароматические углеводороды, с целью получения высокооктановых компонентов для моторных топлив.
5. Провести исследование физико-химических характеристик полученных продуктов и сравнить их с товарными моторными топливами и экологическими требованиями Евростандарта.

Алгоритм работы приведен на рис. 2

**Научная новизна.** Разработан комплексный подход и предложены направления переработки углеводородных отходов ООО «Тольяттикаучук»:

Рис. 2. Алгоритм работы



- осуществлен синтез оксигенатов с использованием углеводородных фракций  $C_5 - C_9$  и спиртов  $C_1 - C_2$  и получена высокооктановая добавка (ВОД) с октановым числом 97 по исследовательскому методу (ИМ), научная новизна подтверждена патентом РФ;
- изучен процесс димеризации алкенов  $C_4$ , содержащихся в углеводородных отходах, и получена ВОД с октановым числом 101 (ИМ);
- предложен метод очистки отхода производства, содержащего ароматические углеводороды, от смол и высококипящих продуктов; изучена возможность применения очищенного отхода в качестве добавки к оксигенату с целью повышения октановых характеристик;
- определены физико-химические характеристики новых продуктов: оксигената и фракции димеров; сравнение с товарными моторными топливами и требованиями Евро-3 показало, что они по своим характеристикам соответствуют требованиям на бензин автомобильный с улучшенными экологическими характеристиками.

### Практическая значимость

1. Разработан способ получения оксигенатов из отходов производства мономеров. Процесс реализован на ООО «Тольяттикаучук» в промышленном масштабе (мощность 18000 т/год).
2. Предложена технология получения димеров бутиленов – нетоксичных высокооктановых компонентов моторного топлива из углеводородных отходов  $C_4$ .
3. За счет комплекса предлагаемых вариантов переработки отходов:
  - количество сжигаемых углеводородов снизится на 5000 т/год;
  - коэффициент полезного использования сырья – пиролизной фракции повысится с 60 до 88%;
  - получается ~ 24000 т/год высокооктановой добавки с улучшенными экологическими свойствами.

Апробация работы и публикации. Результаты работы докладывались на научно – практической конференции «Разработка и совершенствование технологий в нефтехимии, нефтепереработке; органическом синтезе, промышленной экологии» 2000г в г. Новокуйбышевске; на VIII Международном конгрессе по экологии «Окружающая среда для нас и будущих поколений» 2003 г.

По материалам работы получен патент Российской Федерации, опубликовано 2 статьи.

Объем и структура работы. Содержание диссертации изложено на 118 страницах машинописного текста, содержит 32 таблицы, 18 рисунков. Список цитируемой литературы включает 97 наименований. Работа состоит из введения, литературного обзора, трех глав, выводов, списка литературы.

## Основное содержание работы

### 1. Объекты и методы исследования

**Реагенты** - побочные продукты и отходы производства мономеров для СК предприятия "Тольяттикаучук" (г. Тольятти): олигомеризат (фракция углеводородов  $C_5-C_9$ ) - промежуточный продукт; отход 1 - изопентан-изоамиленовая фракция; отход 2 - отход производства дегидрирования изобутана; отход 3 - бутан-бутиленовая  $C_4$  фракция; отход 4 - отход производства метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ).

Составы используемых отходов приведены в таблице 2.

Синтез оксигенатов проводили из фракций  $C_5-C_9$  (олигомеризат и отход 1) и спиртов  $C_1-C_2$  в реакторе ампульного типа в интервале температур  $50-100^\circ C$  в присутствии катализатора КУ-2ФПП, отмытого спиртом до кислотности 0,2 % масс.

Процесс димеризации осуществляли в интервале температур  $40-100^\circ C$  в присутствии макропористого сульфокатионита в реакторе с рубашкой, исходное сырье - отходы 3 и 4. Катионит для опытов промывали спиртом (5:1), изопентаном (5:1) и высушивали при  $80^\circ C$ .

Для качественного и количественного определения составов отходов и составов реакционных смесей процесса димеризации использовали газохроматографический анализ. В качестве жидких стационарных фаз использовали: полиэтилен гликоль ПЭГ-2000, ОП-10, НСКТ, ТЭГНМ, вазелиновое масло. Углеводородный состав определяли методом внутренней нормализации. Идентификацию компонентов проводили методом добавок и сравнением относительного времени удерживания определяемого и известного углеводородов.

Для определения содержания спирта в реакционной смеси синтеза оксигената была разработана экспресс-методика, основанная на газохроматографическом анализе водного экстракта реакционной смеси.

Для определения содержания эфиров в оксигенате разработана методика с использованием метода инфракрасной спектроскопии (ИКС). Анализ проводили на ИК-спектрофотометре «Spekord-M80». Спектры поглощения фотометрировались в оптике КВг. Определение основано на измерении интенсивности поглощения эфирной связи -C-O-C- в диапазоне  $1260-1000\text{см}^{-1}$ . Для количественного расчета в качестве теста использовали метил-*трет*-амиловый эфир (МТАЭ) с концентрацией 99 % масс. Инфракрасный спектр МТАЭ с четко выраженным максимумом поглощения при длине волны  $1084-1090\text{ см}^{-1}$  представлен на рис 3. Была проведена калибровка в интервале концентраций эфира, близком к получаемому в экспериментах. После определения величины оптической плотности в максимуме поглощения рассчитывали коэффициент удельного поглощения по закону Бугера-Ламберта-Бера. Содержание эфиров в продуктах реакции синтеза оксигенатов определяли с использованием найденного коэффициента удельного поглощения.

Таблица 2

## Углеводородные отходы, использованные в работе

Наименование компонентов	Состав, % масс.				
	Олигомеризат (полупродукт)	Изопентан- изоамиленовая фракция (отход 1)	Отход производства дегидрирования изобутана (отход 2)	Бутан- бутиленовая фракция (отход 3)	Отход производства МТБЭ (отход 4)
1. Ароматические углеводороды	4,2-7,5	0,4-1,6	79,5-86,0		
в том числе:					
- бензол	до 0,2		до 0,3		
- толуол	1,5-3,5	0,4-1,6	11,2-15,4		
- ксилолы	1,6-4,6		68,3-73,0		
- C <sub>9</sub>	0,2-1,0				
2. Алканы C <sub>4</sub> - C <sub>8</sub>	9,2-12,3	44,3-50,6		70,0-90,0	54,0-64,0
в том числе:					
- н - бутан				50,0-70,0	15,0-25,0
- изобутан				20,0-25,0	40,0-60,0
- изопентан		42,6-48,4			
3. Циклоалканы C <sub>5</sub> - C <sub>9</sub>	12,5-17,2				
4. Алкены C <sub>4</sub> - C <sub>9</sub>	38,9-52,5	37,6-43,2		14,0-24,0	12,0-21,0
в том числе:					
- изобутилен				4,0-7,0	1,0-2,0
- н - бутилены				10,0-17,0	12,0-19,0
- изоолефины C <sub>5</sub>	14,2-17,2	37,6-43,2			
- изоолефины C <sub>6</sub>	12,8-19,3				
- изоолефины C <sub>7</sub>	11,9-16,0				
5. Оксигенаты:					0,07-1,04
- МТБЭ					0,05-1,01
- ТБС					0.02-0.03

Рис.3 Инфракрасные спектры поглощения

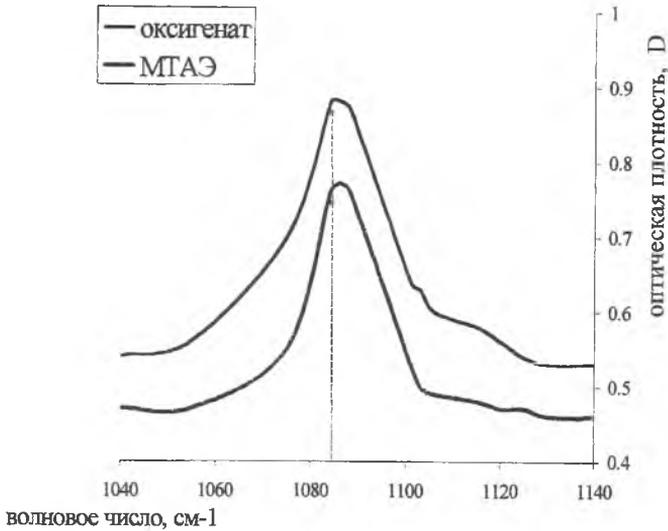
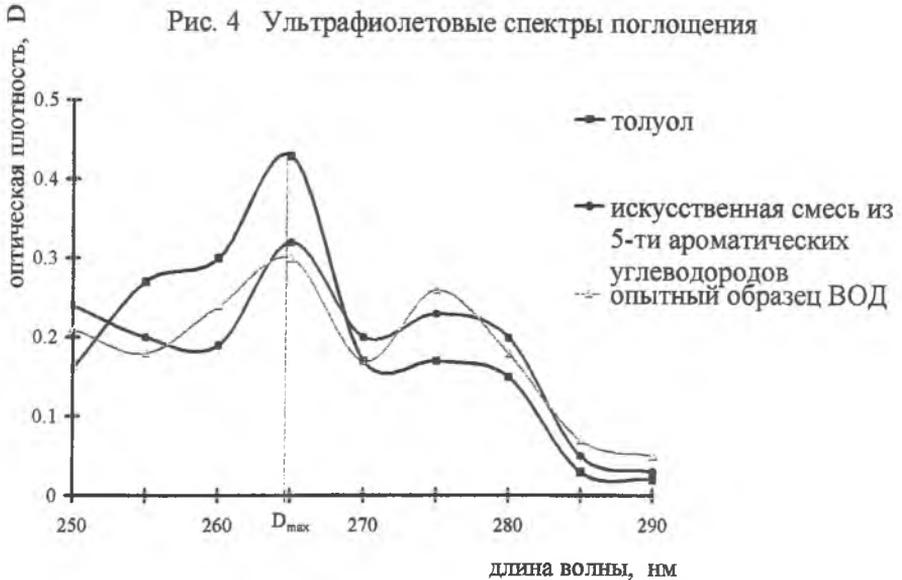


Рис. 4 Ультрафиолетовые спектры поглощения



Для определения содержания ароматических соединений в высокооктановой добавке разработана методика с использованием метода ультрафиолетовой спектроскопии (УФС). Определение основано на характеристическом поглощении простых бензольных соединений в области 250-300 нм, линейной

зависимости удельных коэффициентов поглощения от концентрации бензольных соединений и аддитивности УФ-спектров ароматических углеводородов. На рис.4 представлены характерные спектры толуола, одной из калибровочных смесей и пробы продукта.

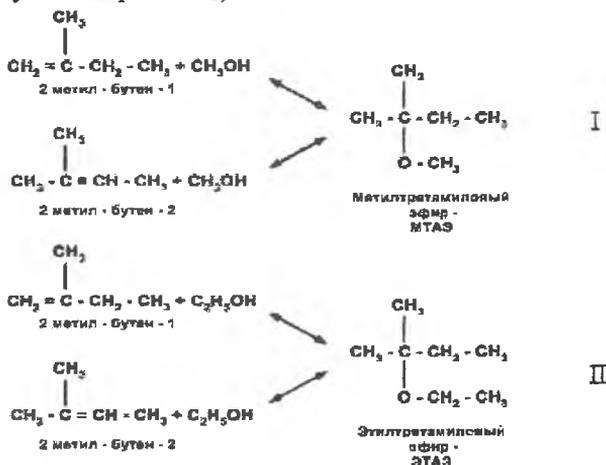
### Результаты и обсуждение

Анализ углеводородных отходов позволил определить основные направления их переработки:

- получение оксигенатов при взаимодействии изоолефинов, содержащихся в углеводородных отходах, с низкомолекулярными спиртами  $C_1-C_2$ ;
- димеризация олефинов  $C_4$ , содержащихся в углеводородных отходах, с получением димеров – нетоксичных высокооктановых компонентов моторных топлив;
- получение высокооктановых компонентов компаундированием с применением отходов, содержащих ароматические углеводороды.

#### 1. Синтез оксигенатов на основе непредельных углеводородов $C_5 - C_9$ .

В основе синтеза лежит известная реакция взаимодействия олефинов с низкомолекулярными спиртами  $C_1-C_2$  в присутствии кислотных катализаторов. При этом образуются алкил-*трет*-алкиловые эфиры (реакции I и II для непредельных углеводородов  $C_5$ ):



Особенность изучаемого процесса состояла в том, что в реакции участвовали не индивидуальные реагенты, а многокомпонентная смесь углеводородов. Ввиду сложности состава образующихся продуктов процесс оценивали по конверсии спиртов, так как они брались в недостатке (для этого мы специально разработали экспресс-методику) и по суммарному содержанию эфиров в реакционной массе (методом ИКС по измерению интенсивности поглощения эфирной связи  $-C-O-C-$ ). Условия проведения процесса и выбранные оптимальные режимы приведены в таблице 3. Температурный интервал ( $50-100^\circ\text{C}$ ) был выбран на основании рекомендаций, имеющих в литературе для аналогичных процессов. Предварительными опытами установили, что при содержании спиртов в исходной смеси более

Условия проведения процесса синтеза оксигената

Параметр	Пределы изменения параметра	Степень конверсии спирта, %	Выбранный оптимальный режим
Температура, °С	50-100	метанол 19,5 - 95,6	90
	70-90	этанол 90,1 - 93,8	90
Начальная концентрация спирта в реакционной смеси, % масс	1,8 – 13,1	метанол 100 - 78,8 этанол 95,7 - 86,9	1,8 - 7,4
Продолжительность синтеза, час	0,5 – 4,0	метанол 94,7 - 99,1	0,5 – 1,0

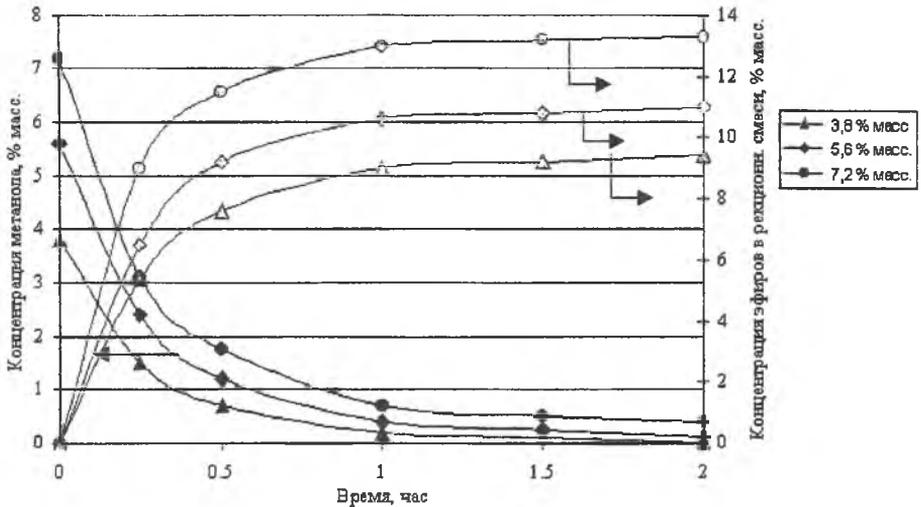
10-13% масс наблюдается значительное снижение их конверсии. Проскок спиртов, особенно метанола, недопустим, поэтому исследования проводили в интервале начальных концентраций 1,8 - 13,1 % масс. Максимальное количество эфиров в реакционной массе ( 8,5-13,8% масс ) было получено при следующих режимах: температура – 90°С; начальная концентрация спиртов – 3-7%масс; время реакции – 0,5-1 час (рис. 5).

В выбранных оптимальных условиях синтеза оксигената в реакциях с метанолом проведена проверка активности катализатора при его работе в течение 120 час. Степень конверсия метанола снизилась со 100% до 76%; концентрация эфиров с 8,5 до 6,5% масс. Показана возможность восстановления активности катализатора отмывкой спиртом. После регенерации катализатора степень конверсии метанола в процессе синтеза возросла до 89%; концентрация эфиров – до 7,9%масс.

Была исследована также возможность использования кислотного катализатора, отработанного в основном цикле ~ 11000час, для изучаемого процесса. Применение свежего катализатора позволяет достигнуть степени конверсии метанола~99%, при использовании отработанного катализатора степень конверсии спирта также достаточно высока ~ 95%, концентрация эфиров 7,8% масс. Данный результат позволяет сделать вывод о возможности повторного использования катализатора в процессе синтеза оксигената после обработки его в основном процессе.

Основные исследования проводили с использованием в качестве исходного сырья полупродукта – олигомеризата (количество ~ 16000-18000 т/год) с содержанием изоолефинов C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> до 50% масс. Как показано в табл. 2 примерно такое же количество (37 - 43%) изоолефинов C<sub>5</sub> содержится в отходе 1

Рис.5 Синтез оксигенатов в оптимальном режиме:  
 температура 90°С;  
 начальная концентрация спирта 3,8-7,2 %масс.



(количество ~ 1500 т/год). Мы предложили проводить совместную переработку олигомеризата и отхода 1 с целью получения оксигената. Было исследовано влияние состава реакционной смеси на степень конверсии спирта в оптимальных условиях синтеза. Показано, что при добавлении отхода 1 к олигомеризату в количестве 5-15 % масс степень превращения спирта (метанол) выше 95 % при исходном его содержании до 10%.

Для получения образцов оксигената определяли основные показатели, характеризующие качество моторных топлив – фракционный состав, октановое число и йодное число – показатель непредельности (табл. 4). Октановое число оксигената повышается на 3-3,5 пункта по сравнению с исходной углеводородной фракцией, йодное число снижается значительно.

## 2. Использование отхода 2.

**Отход 2** (количество – 1700 т/год) содержит в своем составе ~ 85% ароматических углеводородов.

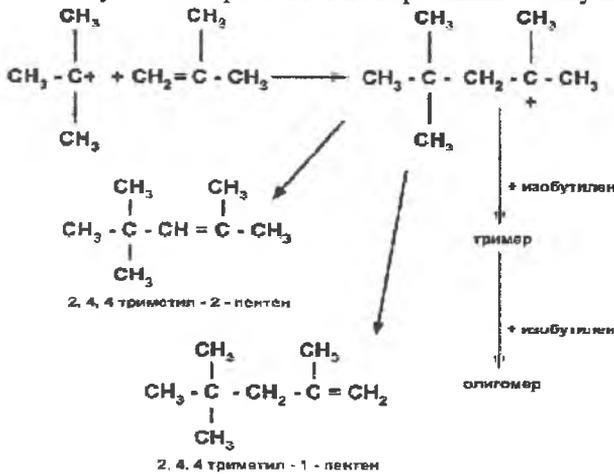
Известно, что ароматические углеводороды используются для повышения октанового числа моторных топлив, но их количество не должно превышать 35% согласно стандарту Евро-3.

Отход 2 содержит кроме того большое количество смол – до 400 мг/100мл, что делает невозможным непосредственное его использование без дополнительной очистки. Содержание смол в моторных топливах регламентировано и не должно превышать 5мг/100мл. Для очистки отхода 2 от смол проведены разгонки под атмосферным давлением. При отборе дистиллята ~ 78% об. от отхода 2 удается снизить содержание смол до ~ 3,2мг/100мл, что ниже нормируемого значения.

Было предложено очищенный от смол отход использовать в качестве добавки к оксигенату. Установлено, что добавка отхода 2 к оксигенату в количестве 10-15 % масс практически не изменяя его фракционного состава, повышает октановое число на 2-2,5 пункта. Содержание ароматических углеводородов при этом ниже нормы – 13,2% масс (таблица 4).

### 3. Исследование димеризации непредельных углеводородов C<sub>4</sub> – фракции на сульфокатионитах

В настоящее время вызывает повышенный интерес возможность производства и использования димеров изобутилена как нетоксичных высокооктановых компонентов бензина, альтернативных широко применяемому МТБЭ. Димеры изобутилена обладают высокими октановыми характеристиками. Их октановые числа по ИМ 105-106. Реакции ди- и олигомеризации изобутилена протекают по карбонийонному механизму:



Кроме изобутилена в реакции димеризации вступают и н-бутилены.

Согласно представленному алгоритму работы сырье процесса димеризации – это смесь углеводородов C<sub>4</sub> (отход 3, количество ~20-28 тыс. т/год) и отходы производства МТБЭ (отход 4 ~ 2000 т/год). Состав сырья представлен в таблице 5.

В качестве катализатора использовали Амберлист-15, который является макропористым сульфированным шитым сополимером стирола (80%) и дивинилбензола (20%).

Исследовано влияние температуры на процесс димеризации. Данные исследования представлены в таблице 6. Видно, что степень конверсии изобутилена – 100% уже при 60°C, а степень конверсии н-бутиленов ~10%.

С повышением температуры степень конверсии н-бутиленов возрастает и при температуре 100°C составляет ~32%. Продукты димеризации – димеры изобутилена и н-бутиленов, тримеры бутиленов, олигомеры. Максимальное количество продуктов димеризации в реакционной смеси – 10-11% масс.

Таблица 4

## Показатели качества полученных в работе продуктов

Наименование показателя	Исходный олигомеризат	Получаемые продукты			
		Оксигенат		Высокооктановая добавка: Оксигенат- 90%масс Отход 2 -10%масс	Фракция димеров
		<i>из олигомеризата</i>	<i>Олигомеризат- 92%масс отход 1 - 8 % масс</i>		
Детонационная стойкость: -октановое число (ММ) -октановое число (ИМ)	78,0-79,0 93,5-94,5	83,1 97,0	83,5 97,5	84,5 97,5	89 101
Фракционный состав: -температура начала кипения, °С -температура конца кипения, °С	35-38 161-165	38 171	36 171	37 178	36 167
Содержание спирта, %масс	отсутствие	0,3	0,5	0,4	отсутствие
Содержание эфиров, %масс	отсутствие	9-13	10-14	8-12	отсутствие
Йодное число, гJ <sub>2</sub> /100г	134-144	105	98	86	59
Содержание ароматических углеводов, %масс.	2,0-6,2	5,6	5,0	13,2	отсутствие
Содержание фактических смол, мг/100мл	отсутствие	отсутствие	отсутствие	0,3	отсутствие

Таблица 5

## Состав сырья процесса димеризации

Наименование компонентов	Состав, % масс		
	Фракция ББФ (Отход 3)	Отход пр-ва МТБЭ (Отход 4)	Усредненный состав на димеризацию
н-Бутан	50-70	15-25	58,0
изобутан	20-25	40-60	21,0
изобутилен	4-7	1-2	5,5
н-Бутилен	10-17	12-19	15,4
ТБС	-	0,02-0,03	} 0,1
МТБЭ	-	1,01-0,05	
Вода	-	0,01-0,05	

Таблица 6

Результаты опытов по димеризации бутиленов  
количество катализатора - 1% от массы реакционной смеси.

Температура °С	Время контакта, час	Степень конверсии, %		Содержание димеров, %масс
		изобутилен	н-бутилен	
40	3	78,8	1,2	4,5
	6	96,0	1,8	5,6
60	3	94,4	5,0	6,0
	6	100	9,2	6,9
80	3	96,2	13,1	7,3
	6	100	18,4	8,5
100	3	100	21,0	8,8
	6	100	32,6	10,5

Реакционную массу, полученную при димеризации, разделяют ректификацией на:

- целевой продукт - фракцию димеров (~ 10-11 %), показатели качества приведены в таблице 4;
- углеводороды C<sub>4</sub>, не вступившие в реакцию (табл. 7).

Углеводороды C<sub>4</sub> содержат ~ 10 % н-бутиленов, не содержат изобутилена, и могут использоваться в качестве сырья пиролиза.

Таблица 7

Состав углеводородной фракции C<sub>4</sub>

Наименование компонентов	Содержание, % масс
н-Бутан	66
Изобутан	24
Изобутилен	-
н-Бутилены	10

#### 4. Получение высокооктановой добавки.

Высокооктановую добавку получают компаундированием из оксигената, отхода 2 (очищенного от смол) и фракции димеров. Соотношение компонентов в высокооктановой добавке выбрано, исходя из проведенных исследований и реального количества побочных продуктов и отходов производства ООО «Тольяттикаучук» и составляет:

- оксигенат – 80-81% масс;
- отход 2 - 7-8 % масс;
- фракция димеров – 12-13 % масс.

#### 5. Определение физико-химических, санитарно-гигиенических и токсикологических характеристик

Был проведен физико-химический анализ полученной высокооктановой добавки. В таблице 8 приведено сравнение свойств ВОД с автомобильным бензином и экологическим стандартом. Европейской директивой введены ограничения по основным показателям, обуславливающим токсические свойства бензинов:

- полный отказ от применения *тетра*-этил-свинца (ТЭС) для повышения детонационной стойкости бензинов;
- ограничения по содержанию ароматических соединений и бензола;
- обязательное присутствие кислородсодержащих компонентов для улучшения октановых характеристик и предотвращения выбросов оксида углерода;
- ограничения по содержанию легких олефинов, характеризующихся высокой реакционной способностью в атмосфере;
- ограничения по содержанию сернистых соединений;
- испаряемость бензина (давление насыщенных паров).

Из таблицы 8 видно, что полученная высокооктановая добавка по фракционному составу, детонационной стойкости и давлению паров соответствует автомобильному бензину. Она не содержит соединений свинца, сернистых соединений, содержание ароматических соединений ниже нормы, содержание бензола менее 1%.

Проведено испытание в одинаковых условиях бензина АИ-92 и смеси АИ-92 : высокооктановая добавка в соотношении 1:1 (об). Установлено, что содержание в отработанных газах автомобиля оксида углерода снижается в 1,5-2 раза при использовании добавки.

Получено санитарно-эпидемиологическое заключение № 63.01.06.025.П. 001961.08.01 от 27.08.01, выданное Министерством здравоохранения РФ, в котором определены токсикологические свойства: класс опасности - 4 (продукт мало токсичен), LD<sub>50</sub> - 5000мг/кг, ПДК - 100мг/м<sup>3</sup>.

Таблица 8.

Сравнение свойств полученной высокооктановой добавки со свойствами автомобильных бензинов и экологическими требованиями

Показатели	Высокооктановая добавка	Бензины автомобильные ГОСТ Р.51313-99 ГОСТ Р.51105-97	Регламентированные нормы	
			Россия *	Западная Европа
1. Детонационная стойкость:				
-ОЧИ	98,0	80-98		95
-ОЧМ	85,5	76-85		85
2. Концентрация свинца, г/дм <sup>3</sup>	отсутствие		отсутствие	0,005
-этилированный		0,17		
-неэтилированный		0,01		
3. Содержание,% об. не более				
- ароматические углеводороды	12		45	35
- бензол	менее 1		3	1
- алкеновые углеводороды	30-35		20	18-21
4. Содержание серы, %масс.	менее 0,002	0,05	0,03	0,005
5. Содержание кислорода, %масс. не более	1,4			2,7
6. Фракционный состав:				
- температура начала перегонки, °С не менее	36	35		
- пределы перегонки, °С не выше				
10%	58	55-75		
50%	107	100-120		
90%	168	160-190		
- конец кипения, °С не выше	183	215		
7. Концентрация фактических смол, мг/100см <sup>3</sup>	0,2	5,0		
8. Давление паров кПа, не более	57	35-100		60

\* нормы, предложенные Ассоциацией нефтепереработчиков России

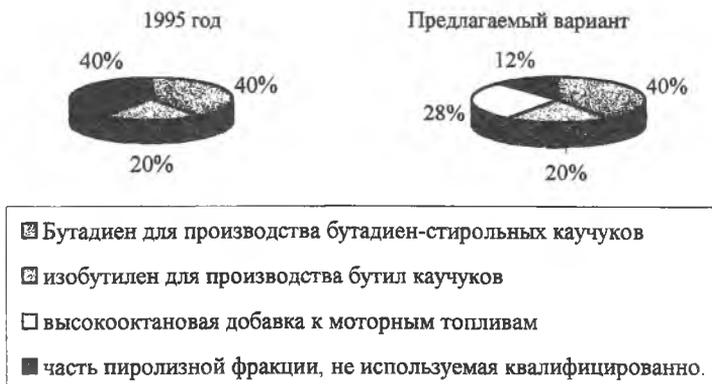
## 6. Применение полученных результатов

На основании проведенных исследований разработана схема переработки побочных продуктов и отходов производства в высокооктановые компоненты для моторных топлив (рис. 6). Пиролизная фракция – один из источников сырья для получения мономеров в производстве синтетических каучуков. Из нее извлекают бутадиен, который является мономером для получения различных марок бутадиен-стирольных каучуков. Оставшаяся углеводородная фракция направляется на извлечение изобутилена, который является мономером для получения бутилкаучука. После этого остается бутан-бутиленовая фракция ~ 40% от первоначального количества пиролизной фракции.

До 1995 года бутан-бутиленовая фракция частично реализовывалась потребителю в качестве некондиционного сырья или сжигалась в качестве топлива. С 1995 г. эта фракция подвергается высокотемпературной олигомеризации, в результате чего получается полупродукт – олигомеризат, содержащий 40-50% непредельных углеводородов  $C_5-C_9$  с октановым числом 78-79(ММ). Олигомеризат совместно с отходом 1 направляется для получения оксигената, при очистке от тяжелокипящих к оксигенату добавляется отход 2. Отходы 3 и 4 направляются на димеризацию. Выделяют фракцию димеров, которая добавляется к высокооктановой добавке. Остается фракция насыщенных углеводородов  $C_4$ , которая содержит незначительное количество непредельных углеводородов и может служить сырьем для процесса пиролиза. Единственным отходом предложенной схемы являются «тяжелые углеводороды», которые образуются при очистке отхода 2 и оксигената от смол и высококипящих продуктов в количестве ~ 2-3% от оксигената (~ 600т/год).

Таким образом, коэффициент использования сырья - пиролизной  $C_4$  фракции возрастает с 60 до 88% (рис. 7).

Рис. 7 Диаграмма использования сырья – пиролизной  $C_4$  фракции.





## Выводы

1. Проведен системный анализ углеводородных отходов и побочных продуктов производства мономеров ООО «Гольяттикаучук», который позволил определить основные направления их переработки.
2. Изучены режимы процесса синтеза оксигенатов на основе олигомеризата, определены оптимальные условия. Показана возможность совместной переработки олигомеризата и отхода 1. Разработан способ получения высокооктановой добавки - компонента моторного топлива, защищенный патентом РФ. Получена ВОД с октановым числом 97(ИМ).
3. Разработаны:
  - способ очистки фракции ароматических углеводородов (отход 2), позволяющий снизить содержание смол с 400 до 3,2 мг/100мл, что ниже нормируемого значения - 5мг/100мл;
  - рецептуры компаундирования с использованием до 10% очищенной фракции, содержащей ароматические углеводороды; октановое число компаундов повышается до 97,5(ИМ).
4. Изучены режимы процесса димеризации алкенов C<sub>4</sub> (отходы 3 и 4). Установлено, что при температуре 80-100<sup>0</sup>С на сульфокатионите из отходов, содержащих непредельные углеводороды C<sub>4</sub>, можно получить 10-11% фракции димеров – нетоксичной высокооктановой добавки с октановым числом 101(ИМ).
5. Исследованы физико-химические характеристики полученных продуктов. Результаты испытаний показали, что они по своим характеристикам соответствуют требованиям на бензин автомобильный с улучшенными экологическими характеристиками.
6. Получено санитарно-эпидемиологическое заключение, в котором определены токсикологические свойства высокооктановой добавки: класс опасности - 4; LD<sub>50</sub> - 5000мг/кг; ПДК – 100мг/м<sup>3</sup>.
7. Результаты выполненных в диссертации теоретических и экспериментальных исследований использованы при создании опытно-промышленной установки переработки углеводородных отходов с целью получения до 24000 т/год ВОД для моторных топлив. При этом количество сжигаемых отходов снизится на 5000 т/год. Эколого-экономический эффект составит – 1300руб/т ВОД.

**Список работ опубликованных по теме**

1. Барышникова Н.А. Леванова С.В. Горбик Н.С. Скрасанова О.Ф. Получение высокооктановой добавки к моторным топливам // Экол. и промышл. России, октябрь 2003г. С.12-14.
2. Барышникова Н.А. Леванова С.В. Горбик Н.С. Орлов Ю.Н. Комплексная переработка побочных продуктов производства мономеров для синтетических каучуков // Химическая промышленность сегодня. 2004 №1. С23-26.
3. Барышникова Н.А. Леванова С.В. Горбик Н.С. Орлов Ю.Н. К вопросу о повышении качества моторных топлив // Труды VIII Международной конференции «Окружающая среда для нас и будущ. поколений». 2003, Самара. С. 53-54.
4. Пат. №2176634 РФ Способ получения высокооктановой добавки – компонента автомобильного топлива / Барышников М.Б., Рыжиков В.Г., Васильев В.Ф., Головачев А.М., Попов А.С., Барышникова Н.А., Сире Е.М., Горбик Н.С., Владимиров С.С., Скрасанова О.Ф. Оpubл. 10.12.2001. БИ №34