

УДК 665.634:66.061

**ДЕАРОМАТИЗАЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ «УАЙТ-СПИРИТ» ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ
В РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ СМАЗКАХ**

д-р техн. наук, доц. П.И. ЮХНЕВСКИЙ
(Белорусский национальный технический университет, Минск);
Н.Г. БУРСОВ, Н.П. ДИМИТРИАДИ
(РУП «Институт БелНИИС», Минск)

Приведены результаты исследований по деароматизации растворителя Нефрас С4-150/200 (заменитель уайт-спирита) для получения приемлемого запаха и применения в разделительных смазках при производстве бетонных и железобетонных изделий.

Обычный уайт-спирит имеет две составляющие запаха: от сернистых соединений и от ароматических. В статье задача модификации запаха этого растворителя до приемлемого уровня решается посредством связывания ароматических углеводородов при обработке растворителя 98%-й серной кислотой при +20 °С. Определено количество связанных углеводородов в зависимости от соотношения кислота/растворитель и продолжительности обработки. Разгонкой установлено содержание различных фракций углеводородов по температуре кипения и степень их сульфирования. Показано, что промышленный растворитель Нефрас С4-150/200 разделять на фракции по температуре кипения нецелесообразно, а следует подвергать сульфированию в исходном состоянии для получения приемлемого запаха.

Ключевые слова: уайт-спирит, деароматизация, фракционный состав, обработка серной кислотой.

Введение. На современном этапе развития технологии бетона и железобетона к разделительным смазкам предъявляются жесткие требования: помимо предотвращения прилипания бетона к поверхности строительных форм и образования стабильных смазочных слоев с хорошей адгезией, смазка должна выдерживать высокие удельные нагрузки, обладать низкой вязкостью, не стекать с вертикальных стенок, не оставлять жирных пятен на поверхности бетона. Кроме того, смазка должна быть биоразлагаемой и не загрязнять окружающую среду, не содержать летучих органических соединений, оказывающих вредное воздействие на работающий персонал. В Республике Беларусь с введением в эксплуатацию при реконструкции предприятий сборного железобетона современных технологических линий потребовалось применение новых разделительных смазок, удовлетворяющих большинству из перечисленных показателей [1].

Одной из основных причин, сдерживающих разработку и применение отечественных разделительных смазок, явилось отсутствие в Республике Беларусь производства низковязких растворителей, удовлетворяющих органолептическим показателям. Выпускаемые на ОАО «Нафтан» растворители имеют неприемлемый для смазок запах, обусловленный главным образом присутствием в их составе ароматических углеводородов. По комплексу остальных свойств (плотность, вязкость и др.) для использования в составе смазок наиболее подходящим является растворитель Нефрас С4-150/200 (заменитель уайт-спирита). Нефрас – собирательное название растворителей. Физико-химические свойства Нефрас-С4-150/200: плотность при 20 °С – не более 0,790 г/см³, начинает кипеть при температуре 140 °С, выкипает в пределах 98% при температуре не выше 215 °С, содержание серы – не более 0,25%, массовая доля ароматических углеводородов не должна превышать 19,5%.

Главным отличительным свойством уайт-спирита является его способность растворять органические соединения, отсюда и область его применения как растворителя в лакокрасочной промышленности. К главным его недостаткам относится большое количество ароматических составляющих, которые придают ему неприятный запах. Этот запах долго сохраняется, даже после высыхания окрашенной поверхности. В Советском Союзе активно применяли уайт-спирит, но более распространенным названием было Нефрас С4 155/200. При этом требования к растворителю были немного выше (массовая доля ароматических углеводородов не должна превышать 16%).

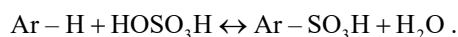
Точной химической формулы, описывающей молекулярное строение уайт-спирита, не существует. По химическому составу это смесь насыщенных алифатических (парафины, C_nH_{2n+2}), алициклических (нафтены, C_nH_{2n}) и ароматических (C_nH_{2n-6}) углеводородов с содержанием углерода n от 7 до 12. Неочищенный уайт-спирит обладает большей растворяющей способностью и лучше очищает поверхность от загрязнений, что достигается как раз за счет наличия в составе циклических и, в частности, ароматических углеводородов. Однако этот же продукт является ядовитым и опасным для здоровья человека.

Обычный уайт-спирит имеет две составляющие запаха: от сернистых соединений и от ароматических. Если первые еще можно убрать перекисью водорода, хлорной известью или прочими окислителями,

то вторые химически гораздо сложнее нейтрализовать. Основными способами деароматизации растворителей являются каталитическая гидроочистка (обработка паров очищаемого сырья водородом или водородсодержащим газом над катализатором), экстракционная (обычно диэтиленгликолем), адсорбционная (используют бентониты, активированные глины, цеолиты) и сернокислотная очистки [2–4].

Нами была поставлена задача модификации запаха этого растворителя до приемлемого уровня посредством удаления ароматических углеводородов. Для решения поставленной задачи мы использовали более высокую химическую активность серной кислоты к ароматическим углеводородам по сравнению с ее активностью к углеводородам линейного строения.

Для сульфирования ароматических углеводородов используются различные сульфорирующие агенты: серная кислота, олеум, серный ангидрид, хлорсульфоновая кислота и др. Введение сульфогруппы в ароматическое ядро с помощью серной кислоты может быть представлено в общем виде следующим уравнением:



Полагают, что электрофильным агентом при сульфировании концентрированной серной кислотой и моногидратом выступает молекула серного ангидрида SO_3 .

Существенным отличием реакции сульфирования от других реакций электрофильного замещения является ее обратимость, при этом скорость обратной реакции – десульфирования – возрастает по мере снижения концентрации сульфорирующего агента. Вода, выделяющаяся при реакции, не только понижает концентрацию применяемой серной кислоты до предела, при котором сульфирование уже не только не происходит, но и вызывает обратную реакцию – гидролиз образующейся сульфокислоты.

С одной стороны, скорости сульфирования и десульфирования в определенной степени зависят от строения исходного ароматического соединения. Чем быстрее соединение сульфруется, тем легче десульфруется образовавшаяся сульфокислота. С другой стороны, скорость прямой реакции должна возрастать с увеличением концентрации сульфорирующего агента, а скорость десульфирования – с увеличением содержания воды в реакционной смеси. Следовательно, сместить равновесие вправо можно увеличивая количество и концентрацию серной кислоты, взятой для сульфирования, или же удаляя воду из реакционной смеси.

Одним из недостатков сульфирования серной кислотой является использование ее избытка, что приводит к необходимости затраты больших количеств нейтрализующих средств на стадии выделения продукта и образованию большего количества отходов, чем это необходимо по эквимолекулярной реакции.

Известно, что сульфирование ароматических углеводородов серной кислотой протекает в более мягких условиях по сравнению с линейными углеводородами и технически вполне осуществимо в производственных условиях по приготовлению разделительных смазок.

Методика эксперимента. Сернокислотную очистку большинства фракций углеводородов осуществляют не прибегая к предварительному подогреву, поскольку повышение температуры способствует полимеризации непредельных углеводородов [5]. Растворитель Нефрас С4-150/200 (далее Нефрас) сульфировали 98%-й серной кислотой при температуре +20 °С и непрерывном перемешивании. После отстаивания растворитель отделяли от так называемой «кислой смолки», образовавшихся сульфокислот и отработанной серной кислоты. Количество связанных ароматических углеводородов определяли по соотношению указанных компонентов (мас.%). После фильтрования полученного растворителя на щелочном фильтре запах оценивали органолептическим способом.

Результаты проведенных исследований по определению глубины деароматизации (очистки) растворителя приведены в таблице.

Определено, что допустимым является содержание остаточного количества ароматических углеводородов, равное не более 5% мас., предпочтительно от 1 до 2% мас. При незначительном содержании растворителя в готовом продукте (смазке) запах будет проявляться слабее, поэтому для составов таких смазок можно использовать растворители, подверженные более слабым условиям очистки.

Таблица. – Результаты деароматизации исходного растворителя Нефрас

Соотношение кислота/исходный растворитель	Кол-во связанных ароматических углеводородов, мас. %	Запах
0	0	Присутствует, средний
0,163	4,84	Присутствует, средний
0,501	11,27	Слабый
0,701	14,26	Слабый
1,014	15,13	Очень слабый
1,105	16,35	Очень слабый

В результате проведенных исследований установлено, что для удаления ароматических углеводородов из состава растворителя и получения приемлемого запаха отношение массы серной кислоты к массе исходного растворителя Нефрас должно быть в пределах от 0,6 до 1,2 при одностадийной очистке. При многостадийной очистке возможна экономия кислоты (порядка 50%).

Для уточнения технологических параметров обработки растворителя исследовали влияние продолжительности перемешивания на количество связанных ароматических углеводородов при соотношении кислота/растворитель, равном 0,67 (в пересчете на 100%-ю кислоту). Полученные результаты приведены на рисунках 1 и 2.

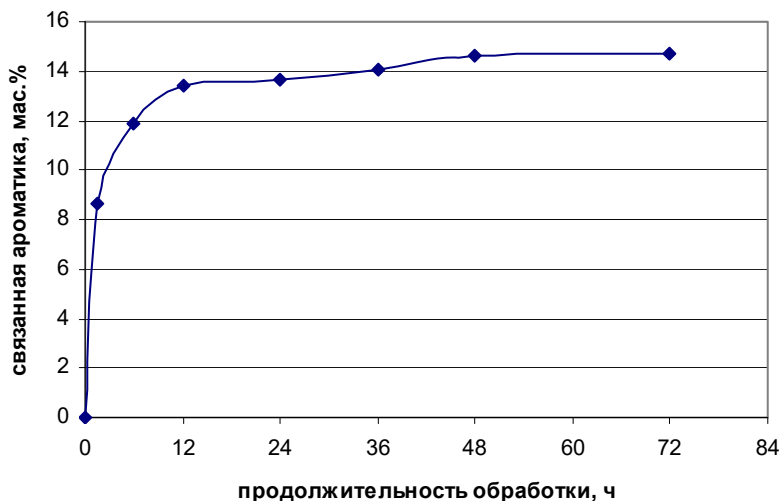


Рисунок 1. – Влияние продолжительности обработки растворителя Нефрас на количество связанных ароматических углеводородов

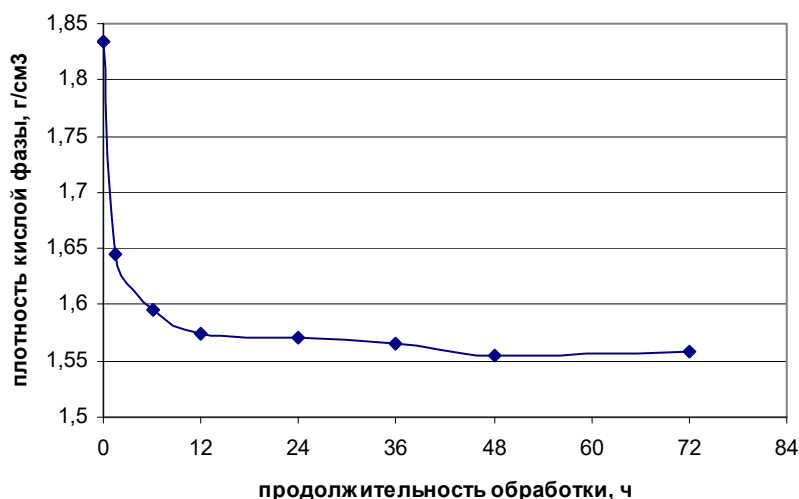


Рисунок 2. – Влияние продолжительности обработки растворителя на плотность кислой фазы

Как видно из полученных результатов (рисунки 1 и 2), с увеличением продолжительности сульфирования свыше 0,5 сут количество связанных ароматических углеводородов растет незначительно, из чего можно сделать вывод о нецелесообразности обработки более 2 сут. Это хорошо согласуется и с литературными данными [5].

Нами определено содержание ароматических углеводородов в разных фракциях растворителя, которые получали разгонкой исходного растворителя при атмосферном давлении в разных интервалах температур (рисунок 3). Установлено, что в растворителе Нефрас содержится небольшое количество (5–10%) низкокипящих фракций (150–170 °С) и высокое содержание (около 50%) высококипящей фракции (193–215 °С).

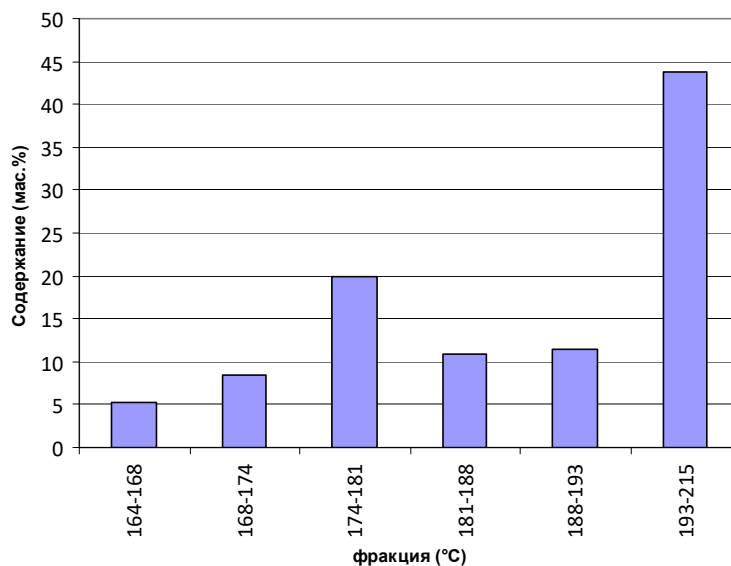


Рисунок 3. – Содержание различных фракций ароматических углеводородов в растворителе Нефрас

В дальнейших экспериментах исследовали сульфидируемость разных фракций растворителя. Установлено, что все фракции сульфидируются достаточно хорошо, однако высококипящие фракции сульфидируются более полно (рисунок 4) и после отделения сульфокислот приобретают нейтральный запах, приемлемый для использования в качестве компонента разделительных смазок.

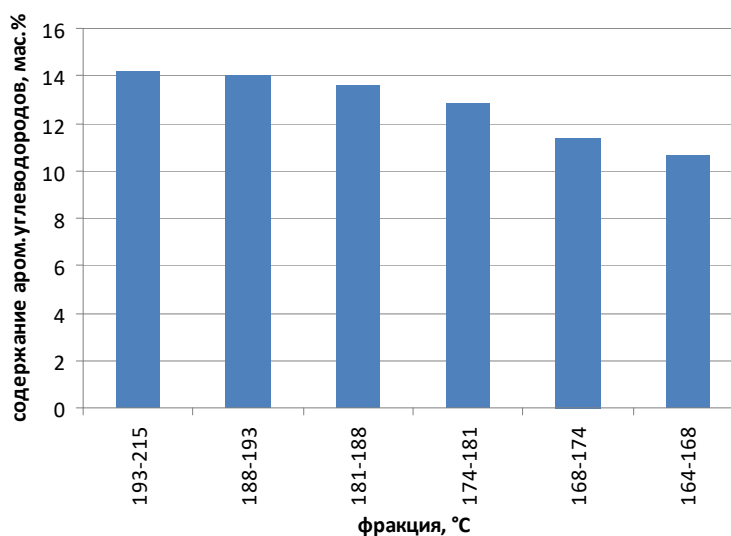


Рисунок 4. – Результаты определения содержания ароматических углеводородов в различных фракциях растворителя после обработки серной кислотой

Заключение. Для получения приемлемого запаха промышленный растворитель Нефрас С4-150/200 следует подвергать сульфидированию серной кислотой в исходном состоянии, не разделяя на фракции по температуре кипения. Установлено, что технологический процесс сульфидирования должен осуществляться по следующему режиму: соотношение в реакционной смеси, мас.%, растворителя Нефрас С4-150/200 и 98%-й серной кислоты в пределах от 1 : 0,6 до 1 : 1,2; температура смеси 20–25 °С; давление – атмосферное; смесь следует подвергать непрерывному перемешиванию в течение 12–48 часов. Материал реактора – полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), свинец, стекло или фторопласт.

В результате сульфокислотной очистки растворителя Нефрас С4-150/200 получаются две фазы. Верхняя фаза представляет собой деароматизированный растворитель, состоящий в основном из линейных углеводородов, пригодный для использования в составах низковязких разделительных смазок, а нижняя фаза состоит из смеси сульфокислот ароматических углеводородов и разбавленной серной кислоты.

Сульфокислоты выделяют из смеси обычно в виде солей. В качестве нейтрализующих компонентов используют кальцинированную соду, сульфит натрия, мел и известь. Результаты уже выполненных исследований показывают, что полученные сульфокислоты можно использовать для получения технических моющих средств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтез низковязких разделительных смазок на основе отечественных растворителей и масел с улучшенными органолептическими показателями / Н.Г. Бурсов [и др.] // Проблемы современного бетона и железобетона : сб. науч. трудов / Ин-т БелНИИС. – Минск, 2017. – Вып. 9. – С. 32–41.
2. Разработка технологии деароматизации растворителя «Уайт-спирит» / О.А. Казанцев [и др.] // Будущее технической науки : сб. материалов XIII Междунар. мол. науч.-техн. конф. / Нижегород. гос. техн. ун-т им. Р.Е. Алексеева. – Н. Новгород, 2014. – С. 501.
3. Романков, П.Г. Процессы жидкостной экстракции и хемосорбции / П.Г. Романков // Труды II Всесоюз. науч.-техн. совещания (окт. 1964 г.). – Москва – Ленинград : Химия. [Ленингр. отделение], 1966. – 376 с.
4. Леонова, М.В. Сульфирование : практикум / М.В. Леонова. – Самара : СамГТУ, 2005. – 57 с.
5. Проскуряков, В.А. Химия нефти и газа / В.А. Проскуряков, А.Е. Дробкин / СПб. : Химия. – 1995. – 447 с.

Поступила 18.05.2020

WHITE SPIRIT SOLVENT DEAROMATIZATION FOR USE IN RELEASE AGENTS

P.I. YUKHNEVSKY, N.G. BURSOV, N.P. DIMITRIADI

The results of studies on the dearomatization of solvent Nefras C4-150/200 (a substitute for white spirit) are given to obtain an acceptable odor and use in release agents in the production of concrete and reinforced concrete products.

Normal white spirit has two components of smell: from sulfur compounds and from aromatic compounds. The problem of modifying the odor of this solvent to an acceptable level in the article is solved by linking aromatic hydrocarbons by treating the solvent with 98% sulfuric acid at plus 20 °C. The amount of bound hydrocarbons was determined depending on the ratio of acid / solvent and the duration of the treatment. By distillation, the content of various fractions of hydrocarbons at the boiling point and the degree of sulfonation were established. It is shown that the industrial solvent Nefras C4-150/200 is not advisable to separate into fractions by boiling point, but should be subjected to sulfonation in the initial state to obtain an acceptable odor.

Keywords: white spirit, dearomatization, fractional composition, sulfuric acid treatment.