

УДК 652.221.2

СТАБИЛИЗАЦИЯ ТОПЛИВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПРИСАДКАМИ

У.А.Усипбаев, А.А.Мирзаев, С.С.Пернебеков
ЮКГУ им. М.Ауезова, г. Шымкент

В программе развития нефтехимической промышленности Республики Казахстан на 2003-2010 гг. обращается особое внимание на улучшение эксплуатационных свойств топлив и масел, получаемых из парафинистого сырья путем применения современных высокоэффективных технологий, что позволит снизить отрицательное влияние техногенных факторов на окружающую среду.

Потребность народного хозяйства в связи с ростом автотранспорта в экологически чистых бензинах в 2005 году увеличилась более чем в два раза по сравнению с 1995 годом [1]. Удовлетворение возросшей потребности в топливе можно обеспечить только дальнейшим увеличением объема, углублением переработки нефти.

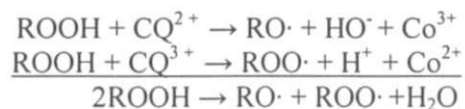
Для автомобильных бензинов химическая стабильность при хранении имеет важное эксплуатационное значение. Это связано с тем, что, во-первых, бензины приходится иногда хранить длительное время и, во-вторых, для их приготовления используют компоненты вторичного происхождения, значительно различающиеся по химической стабильности.

Как отмечалось нами ранее [2], наиболее эффективным и экономически выгодным способом предохранения вторичных бензинов является стабилизация их функциональными присадками.

На химическую стабильность топлив значительно влияет каталитическое действие металлов, ускоряющее процесс окисления топлив, потому что с момента их производства и до сжигания в двигателе топливо находится в постоянном контакте с различными металлами. Ускорение окисления вызывается, кроме того, окислами и солями металлов, которые могут находиться в топливах в виде тонкодисперсной взвеси. Каталитическую активность в основном проявляют металлы переменной валентности - железо, медь, хром, марганец, кобальт [3].

Для стабилизации бензинов используют антиокислитель ФЧ-16 (смесь фенолов из подсмольных вод полукоксования Черемховских углей), *n*-оксидифениламин (в количестве до 0,01% в растворе ароматических углеводородов) и ионол (4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенол в количестве 0,03-0,10%).

Действие металлических катализаторов проявляется в дополнительном генерировании пероксидных радикалов при воздействии металла с гидропероксидами по схеме [4]:



Переход металлического катализатора в состояние низшей валентности может происходить и при его взаимодействии с образующимися при окислении альдегидами, спиртами и кетонами. Энергия активации взаимодействия гидропероксидов с металлическим катализатором во много раз меньше энергии активации термического распада гидропероксида, вследствие чего реакции с участием металлов протекают с высокими скоростями.

Каталитическое действие металлов подавляется присадками – деактиваторами металлов. Многочисленные исследования показали, что эффективными деактиваторами металлов являются соединения из класса шиффовых оснований:

N, N' – дисалицилиденэтилендиамин;

N, N' – дисалицилиденэтилендиамин и салицилиден – о - аминофенол.

Эти деактиваторы металлов вследствие плохой растворимости в топливах не нашли практического применения.

В связи с этим нами исследованы в качестве деактиваторов металлов некоторые N-фурфурилалкилендиамины, которые получают конденсацией фурфурола с диаминами. Деактивирующие свойства фурфурилалкилендиаминов были исследованы путем замера индукционного периода бензина введением в зону реакции для восстановления металлов. В основном использовали пластинки электролитической меди из расчета 3см²/л топлива (размером 4x4x2) и стали Ст.3 из расчета 100 см²/л топлива (размером 20x25x2). Медь восстанавливали прокаливанием при температуре 800-900⁰С с последующим охлаждением в метаноле, в результате чего получали чистую и активную поверхность меди. Для исследований в качестве топлива использовали бензины термического и каталитического крекинга, которые чувствительны к каталитическому действию металлов при окислении. Деактивирующую эффективность N-фурфурилалкилендиаминов сравнивали с известными деактиваторами: салицилиден-о-аминофенолом и N, N' – дисалицилиденпропилендиамином. Результаты испытаний по восстановлению индукционного периода при помощи деактиваторов металлов приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Индукционный период бензинов термического крекинга, стабилизированных антиокислителями и деактиватором металлов

Образцы топлив	Индукционный период, мин	
	без металла	в присутствии меди
Б.Т.К. (образец 1)	130	35
Обр.1 + 0,1 % ФЧ-16	565	80
Обр.1 + 0,1 % ФЧ-16 + 0,02 % N-фурфурилэтилендиамин	605	550
Обр.1 + 0,01 % α – фурфурилпропиламин	595	85
Обр.1 + 0,01 % α – фурфурилпропиламин + 0,02 % N-фурфурилэтилендиамин	625	565
Обр.1 + 0,02 % ПОДФА	545	70
Обр.1 + 0,02 % ПОДФА + 0,02 % N-фурфурилэтилендиамин	580	540
Б.Т.К. (образец 2)	65	40
Обр.2 + 0,1 % ФЧ-16	410	95
Обр.2 + 0,1 % ФЧ-16 + 0,02 % N-фурфурилэтилендиамин	460	425
Обр.2 + 0,01 % α – фурфурилпропиламин	475	115

Обр.2 + 0,01 % α – фурфурилпропиламин + 0,02 % N-фурфурилэтилендиамин	490	440
Обр.1+0,02 % N-фурфурилэтилендиамин	240	230
Обр.1+0,02 % N-фурфурилэтилендиамин	185	180

Из исследованных нами соединений наиболее высокую деактивирующую эффективность проявляет N-фурфурилэтилендиамин. Добавление N-фурфурилэтилендиамина почти полностью восстанавливает индукционный период: без меди индукционный период стабилизированного бензина составлял 565 мин, с медью же 80 мин, а в присутствии N-фурфурилэтилендиамина в количестве 0,02 % вес. индукционный период восстанавливается от 30 до 550 мин. Высокая деактивирующая эффективность наблюдается при образце бензина, стабилизированного 0,1 % α – фурфурилпропиламиноом, где восстанавливается индукционный период от 85 до 565 мин. Аналогичный деактивирующий эффект можно наблюдать и в других образцах топлива.

Таким образом, N-фурфурилалкилдиамины показали себя как универсальные деактиваторы металлов, содержащихся в топливе, и тем самым понижающие процесс окисления вторичных бензинов.

Литература

- 1 Емельянов В.Е. //Тр. III сессии международной школы «Инженерно-химическая наука для передовых технологий».- М.: НИФХИ им. Я.Я.Карпова, 1997.-С.57.
- 2 Усипбаев У.А., Шакиров Б.С., Мирзаев А.А. //Materials of international scientifically practical conference «The science: theory and practice», V.3. Ecology.- Prague, Dnepropetrovsk, Belgorod.-2005.-P.46-48.
- 3 Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем.-М.:Химия, 2002.
- 4 Теоретические основы химмотологии / Под ред. А.А.Браткова. – М: Химия, 1985. – 320 с.

Қорытынды

Бұл жұмыста авторлар бірнеше қоспаларды зерттеп, N-фурфурилалкилендиаминдердің ең тиімді деактиватор болып, жанар майдың индукциялық периодын жоғарылатындығын дәлелдеген.

Summary

In the given work as authors at researches of various kinds connection it is proved, that N-furfurilalcilendiamins are the most effective and the no activators and raise the induction period in fuel.