

## УЛУЧШЕНИЕ ЭКОЛОГО-ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВТОРИЧНЫХ БЕНЗИНОВ

Жаксыбай П.К., Мирзаев А.А.,  
Усипбаев У.А., Бекжигитова К.А.

Южно-Казахстанский государственный университет,  
Шымкент, e-mail: begasylova@bk.ru

### Введение

Транспортный сектор является вторым крупным потребителем энергоносителей в мире. За период 2005-2013 годы выбросы выхлопных газов с парниковым эффектом увеличились в мире на 49%. Прогнозируется, что в связи с ростом объема пассажирских и грузоперевозок, выбросы в будущем увеличатся. В подтверждение вышесказанного следует отметить, что общее количество автомобильных единиц сильно выросло в 2009 году, это количество достигло до  $10^6$  единиц. При этом годовой расход топлива составляет более  $9 \times 10^6$  т, в том числе  $2,5 \times 10^6$  т дизельного топлива. Естественно, такого объема потребления невозможно удовлетворить только с переработки первичных источников. Следовательно, возникает необходимость на производство бензина из вторичных источников переработок, а именно бензина термического крекинга, каталитического крекинга и процесса коксования.

Увеличение содержания перекисей и смол в бензинах вызывает снижение их октановых чисел и повышение кислотности, которые корродируют топливную аппаратуру двигателя. Поэтому одним из важнейших эксплуатационных свойств автомобильных бензинов является их высокая химическая стабильность. Наиболее эффективным и экономически выгодным способом повышения химической стабильности топлив является применение антиокислительных, диспергирующих или комплексных присадок и деактиваторов металлов, добавляемых для подавления каталитического действия металлов на процесс окисления.

В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности применяются различные антиокислительные присадки, качество которых во многом не удовлетворяет промышленный спрос из-за недостатков, связанных с плохой растворимостью в бензине, высокой вымываемостью водой и высокой их стоимостью, что делает их применение затруднительным. С другой стороны, в перспективных автомобильных бензинах содержание ароматических углеводородов неуклонно повышается, а содержание олефинов снижается. В связи с этим для стабилизации бензинов нужны более дешевые антиокислительные присадки, которые удовлетворяли бы все требования.

Целью работы является уменьшения загрязнения атмосферы за счет изыскания новых эффективных и дешевых антиокислителей, испытание их в бензинах, содержащих непредельные углеводороды и антидетонационные присадки. В работе изучен механизм действия испытуемых антиокислителей, исследованы деактивирующие свойства некоторых гетероциклических соединений, а также изучено влияние исходных и стабилизированных бензинов с присадками на экологические параметры двигателя.

### 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ПО СТАБИЛИЗАЦИИ ТОПЛИВА ВТОРИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

#### 1.1. Влияние углеводородного состава и различных факторов на химическую стабильность бензинов

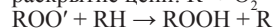
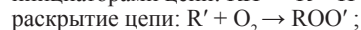
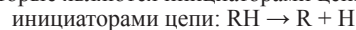
Товарные автомобильные бензины очень разнообразны по своему углеводородному составу, что связано с различным содержанием в них продуктов, полученных путем вторичной переработки нефтепродуктов.

Углеводородный состав автомобильных бензинов зависит от технологии процесса, от качества исходного сырья и от режима переработки. В бензинах жидкофазного термического крекинга и коксования содержание непредельных углеводородов обычно составляет 30-45%, ароматических и нафтеновых 6-16%, а в каталитическом крекинге содержание непредельных углеводородов для различных ступеней колеблется в пределах от 13 до 14%. В отличие от бензинов термического крекинга, в каталитическом крекинге парафиновых углеводородов изостроения содержится значительный процент.

Результаты анализа группового состава непредельных углеводородов в прессдистилляте термического крекинга показывают, что с повышением температуры кипения фракций содержание олефиновых углеводородов в них снижается, а циклоолефиновых – возрастает, алкенил – ароматические углеводороды во фракциях, выкипающих до  $122^\circ\text{C}$ , отсутствуют, а в более высококипящих фракциях их содержание составляет 9-27% от общей суммы непредельных углеводородов.

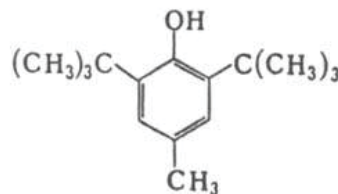
#### 1.2. Антиокислители металлов

Окисление углеводородов бензина начинается с образования свободных радикалов гидроперекисей, которые являются инициаторами цепной реакции:

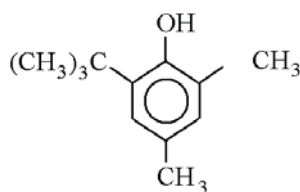


Назначение антиокислителя заключается в подавлении или полном устранении стадий распространения разветвления цепи, т.е. обрыва цепи вследствие взаимодействия антиокислителя со свободными радикалами. Обрыв цепи обусловлен передачей атома водорода или электрона промежуточному перекисному радикалу с образованием сравнительно стабильных продуктов. В качестве присадок, подавляющих образование перекисных цепей и радикальные реакции других реакционноспособных компонентов топлива, применяются некоторые арилалкиламины.

Эффективность антиокислителей сравнивалась по отношению к эффективности соединения 26В 4М. Сравнительные оценки стабилизирующей эффективности алкилфенолов показывают, что большое значение имеют природа и положение заменяющих групп. Из трех исследованных положений 2,4 и 6 наибольшая эффективность достигается, если положение 4 занято метильной группой. Максимальный эффект с двумя алкильными группами получается, если группа в положении 2 является третичной бутильной, а в положении 4 – метильной. Наибольший эффект получается в том случае, когда из орто-положений занимает трет-бутильная группа. Высокая эффективность 2416В и 26В 4М, а также и некоторых других подобных им соединений в значительной степени объясняется тем, что в таких фенолах функциональная группа ОН защищена разветвленными трет-бутильными радикалами, которые затрудняют ее участие в побочных реакциях окисления.



2,6 – ди-трет-бутил-4-метилфенол(26В 4М)



2,4-диметил-6-трет-бутилфенол(24М 6В)

Из бис фенольных соединений лучшими оказались 2,2-метил-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол) (2В 4М 6Г) и 4,4-метил-бис-(2,6-ди-трет-бутилфенол) (26В 4Г). Эти соединения оказались почти на 25% активнее, чем 26В 4М, но при хранении ведут себя хуже, чем стабилизированные 26В 4М. Указанные соединения имеют низкие летучести и не применяются для стабилизации топлив. Из производных нафталина высокие стабилизирующие свойства имеют нафтабол. При использовании  $\alpha$ -нафтола возрастает содержание фактических смол, поэтому он в промышленности не применяется. Из других соединений нафталинов 1,5- и 1,7-диокси-нафталин имеет наиболее высокие стабилизирующие значения. Но он очень плохо растворяется в бензине.

В качестве ингибитора для стабилизации бензинов – крекинга испытывались различные NN-замещенные и п-фенилендиамины. Испытания проводились на смеси гидроочищенного бензина термического крекинга по методу, предусматривающему получение индукционного периода бензина порядка 300мин. В качестве эталона был использован NN-ди-втор-бутил-п-фенилендиамин, эффективность которого была принята за единицу. Наиболее эффективными являются те замещенные соединения (NN-1,2,3,12), в которых атом водорода каждой группы замещен на вторбутиловый, изопропиловый или фенольный радикал.

## 2. СИНТЕЗ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИСАДОК

### 2.1. Синтез и некоторые физико-химические свойства исследованных антиокислителей и деактиваторов металлов

На основе литературного материала в качестве присадок для стабилизации автомобильных бензинов исследованы и применяются алкилфенолы, аминфенолы, ароматические амины и шиффовые основания. Наиболее эффективными из них являются антиокислители, у которых аминогруппы и фенольный гидроксил находятся только в активных  $\alpha$ - или пара-положениях.

В отечественной нефтеперерабатывающей промышленности для химической стабилизации автомобильных бензинов применяются три антиокислительные присадки: фракций фенолов из подсмольных вод полукоксования углей ФЧ-16, древесно-смольный антиокислитель – ДСА и параоксидифениламин – ПОДФА. Все указанные антиокислители имеют ряд существенных недостатков, один из них связан с плохой растворимостью в бензине, что делает нежелательным их применение в перспективных бензинах.

В последнее время на нефтеперерабатывающих заводах наблюдается выпадения смолистых осадков на дно бензиновых резервуаров. Эти осадки обнаруживаются в дренажных водах, в трубопроводах, по которым антиокислитель ФЧ-16 вводится в бензин, а также в трубопроводах, ёмкостях до их сжигания в двигателе. Указанными смолистыми веществами являются или компоненты антиокислителя ФЧ-16, нерастворимые в бензине, или же непосредственно сам антиокислитель.

Применяющийся в настоящее время в некоторых случаях древесно-смольный антиокислитель не обеспечивает достаточно высокую химическую стабильность автомобильных бензинов при длительном хранении.

Параоксидифениламин, добавляемый в качестве антиокислительной присадки к авиационным этилированным бензинам, плохо растворим, дорог, поэтому применение его нецелесообразно. Из этого следует, что вопрос выбора доступных для промышленного производства и эффективных антиокислителей назрел, актуален и имеет большое значение. В вышеизложенных соединениях действие антиокислителя в реакциях окисления связано, в первую очередь, с легкостью отрыва атомов активного водорода в аминных и гидроксильных группах антиокислителей.

### 2.2. Фурфуралкиламины

Синтез фурфуралкиламинов осуществляется путём конденсации фурфуrolа с алкиламинами под давлением водорода и в присутствии катализатора никель-ренея.

Например, получение  $\alpha$ -фурфурилметиламина осуществляется следующим путем: в стальной вращающийся автоклав ёмкостью 600мл загружают 76,8г (66мл, 0,8моль) свежеперегнанного фурфуrolа, 24,8 (0,8моль) метиламина в 130мл метанола и 5-7 никель-ренея.

После предварительной промывки водородом в автоклав подают водород под давлением 100-120атм. Процесс проводят при температуре 60-70°C до прекращения поглощения водорода. Гидрогенизат фильтруют от катализатора. Метанол отгоняют на водяной бане при слабом вакууме и остаток перегоняют при вакууме, собирая фракции с температурой кипения 40-42°C при 9 мм рт.ст., представляющим собой  $\alpha$ -фурфурилметиламин. Выход равен 62-65г, что составляет 65-70% от теоретического. Из отогнанного растворителя получают дополнительно 8-10г фурфурилметиламина путем подкисления концентрированной соляной кислотой до рН 4-5 при охлаждении. После чего спирт отгоняют, остаток растворяют в небольшом количестве воды и подщелачивают твердой щелочью при охлаждении. Выделившееся масло экстрагируют нейтральным эфиром. Эфир отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. Общий выход  $\alpha$ -фурфурилметиламина составляет 75-80% от теоретического.

Температура кипения – 155-156°C

Плотность – 0,928 г/см<sup>3</sup>

Показатель преломления – 1,4440.

Некоторые физико-химические показатели синтезированных фурфуралкиламинов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические показатели синтезированных фурфуралкиламинов

| Наименование веществ         | Температура кипения, °С | $n_D^{20}$ | $\rho_4^{20}$ |
|------------------------------|-------------------------|------------|---------------|
| $\alpha$ -фурфуриламин       | 144-146                 | 1,4586     | 0,941         |
| $\alpha$ -фурфурилметиламин  | 155-156                 | 1,4440     | 0,0928        |
| $\alpha$ -фурфурилэтиламин   | 173                     | 1,4523     | 0,936         |
| $\alpha$ -фурфурилпропиламин | 197-198                 | 1,4608     | 0,958         |
| $\alpha$ -фурфурилбутиламин  | 221                     | 1,4673     | 0,967         |
| Фурфурилфениламин            | 54*                     | -          | -             |
| х-температура плавления, °С  |                         |            |               |

**N-фурфурилалкилендиамины.** Одно из основных требований к деактиватору металла заключается в том, чтобы он мог связывать в комплексные соединения ионы всех тех металлов, с которыми бензин соприкасается в условиях хранения, транспортировки и применения.

Наиболее эффективные присадки относятся к классу шиффовых оснований и представляют собой продукты конденсации салицилового альдегида с аминами. Эффективными деактиваторами металлов, представителями подобных соединений являются N,N' – дисалицилиден-этилендиамин, N,N' – дисалицилиденпропилендиамин и салицилиден –o- аминофенол. Основным недостатком этих деактиваторов является плохая растворимость их в топливах и индивидуальных углеводородах.

Фурфурол с диаминами и ароматическими аминами образуют соединения типа шиффовых оснований. На основе чего нами были синтезированы некоторые соединения шиффовых оснований типа фурфурилалкилендиаминов, а также фурфурил-фенилендиаминов и исследованы в качестве деактиваторов металла в бензинах вторичного происхождения. Метод получения этих соединений осуществляется конденсацией реакционноспособного фурфурола с алкилендиамином. Реакция идет первичной конденсацией по карбонильной группе фурфурола с последующим гидрированием. Ниже приводится метод получения N-фурфурилэтилендиамина.

В качестве исходного сырья используются: этилендиамин (гидратная форма), фурфурол технический, водород элеткролитический и катализатор никель-рения. Условия получения: во вращающийся стальной автоклав ёмкостью 730 мл загружают раствор 87 г (1,11 моль) этилендиамина в 200 мл метанола, а затем при перемешивании туда же добавляют 34 г (0,354 моль) фурфурола, фурфурол должен быть свежеперегнанный и 8 г никель-рения. Начальное давление водорода равно 100атм., температура гидрирования 80°C.

После прекращения поглощения водорода автоклав разгружают, катализат фильтруют, метиловый спирт и избыток этилендиамина тщательно отгоняют из колбы Вюрца на водяной бане при пониженном давлении. Метанольный раствор этилендиамина можно использовать для повторного синтеза. К остатку добавляют примерно 100 мл петролейного эфира, при этом выделяется коричневый осадок. Смесь сушат едким калием, затем эфирный раствор отфильтровывают от щелочи и осадка. Эфир отгоняют и осадок перегоняют в вакууме из колбы с колонкой Видемера, отбирая фракцией с температурой кипения 103-103,6°C при 10 мм рт.ст.

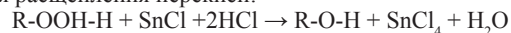
Выход N-фурфурилэтилендиамина равен 33,8 г, что составляет 68,2% от теоретического. Вещество представляет собой бесцветную умеренной вязкости

жидкость со слабым аминным запахом. Фурфурил-фенилендиаминовые соединения очищают путем перекристаллизации и высушивают в воздухе. Синтезированные нами диамины хорошо растворяются в эфире, спирте, индивидуальных углеводородах и бензине, а фенилендиамины плохо растворяются в бензине. В таблице 2 приводятся некоторые физико-химические свойства синтезированных фурфурилалкилендиаминов.

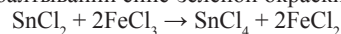
### 2.3. Методы исследования стабильности топлив по анализу продуктов окисления

**Перекисное число.** Показатель перекисного числа основан на определении активного кислорода, образовавшегося во время окислительных процессов в виде соединения, связанных двумя атомами кислорода. Один из атомов кислорода является активными и легко отрывается. Перекисное число выражается в мг активного кислорода, отнесенного к 100мл топлива.

Наиболее широкое распространение получили станнометрический, йодометрический методы определения перекисных чисел. Первый основан на определении количества хлористого олова, необходимого для расщепления перекиси:



Непрореагировавшее хлористое олово оттитровывается 0,1N водным раствором хлорного железа в присутствии индигокармина до исчезающей при взбалтывании сине-зеленой окраски:



Потенциометрическое определение перекисных чисел производилось следующим образом. 10 мл бензина, подлежащего анализу, растворяется в смеси, состоящей из 20 мл абсолютного изопропилового спирта и 2 мл ледяной уксусной кислоты. Затем к раствору добавляется 10 мл насыщенного раствора NaI в абсолютном изопропиловом спирте и кипятят на бане 5мин, после чего к раствору добавляется 5 мл воды и медленно производится потенциометрическое титрование 0,1 раствором тиосульфата, с использованием лампового потенциометра «ЛП-5». В качестве электродов использовали платиновый каломелевый. Титрование производили в токе азота. До точки эквивалентности потенциал индикаторного электрода меняется очень мало.

Перекисное число выделившегося бензина вычисляют по формуле:

$$п.г. = \frac{(a-b)T}{V} \times 100 ; \text{ мг } O_2 / 100\text{мл},$$

где  $a$  – объем 0,1 раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование с испытуемым бензином, мл;

$b$  – то же в контрольном опыте, мл;

$T$  – титр 0,1 раствора тиосульфата натрия, в граммах йода;

$V$  – объем бензина, л.

Таблица 2

Физико-химические свойства синтезированных фурфурилалкилендиаминов

| Исследуемое вещество        | Внешний вид и физическое состояние | Температура, °C |           | $\rho_4^{20}$ | $n_d^{20}$ |
|-----------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------|---------------|------------|
|                             |                                    | кипения         | плавления |               |            |
| N-фурфурилэтилендиамин      | Бесцветная жидкость                | 236             | -         | 1.0470        | 1.5029     |
| N-фурфурилпропилендиамин    | Бесцветная жидкость                | 271             | -         | 1.0760        | 1.5811     |
| N-фурфурил-о-фенилендиамин  | Светло-жёлтые кристаллики          | -               | 96        | -             | -          |
| N-фурфурил-п-фенилендиамина | тоже                               | -               | 106       | -             | -          |



Таблица 3

Физико-химические свойства стабилизируемых бензинов

| Показатели                                   | Бензин термического крекинга. Обр.1 | Бензин каталитического крекинга. Обр.2 | Бензин термического риформинга. Обр.3 |
|--|-------------------------------------|--|---------------------------------------|
| Фракционный состав, °С: 50%                  | 117                                 | 128                                    | 109                                   |
| Плотность, г/см <sup>3</sup>                 | 0,7309                              | 0,7628                                 | 0,7294                                |
| Йодное число, г J/100мл                      | 96                                  | 38                                     | 74                                    |
| Содержание непредельных углеводородов, %вес. | 43,7                                | 21,8                                   | 32,5                                  |
| Индукционный период, мин                     | 130                                 | 210                                    | 55                                    |
| Содержание фактических смол, мо/100мл        | 3                                   | 4                                      | 3                                     |
| Кислотность, мг/100мл                        | 0,0560                              | 0,150                                  | 0,078                                 |
| Октановое число                              | 68                                  | 76,6                                   | 71,2                                  |

**Кислотность.** При жидкофазном окислении топлив одним из продуктов реакции является органическая кислота. Для определения кислотности широко применяются методы химического (ГОСТ-5985-80) и потенциметрического (ГОСТ-17834-82) титрования. Кислотность топлива выражается в мг едкого калия, израсходованного на нейтрализацию 100мл испытуемого нефтепродукта. Согласно ГОСТ 5985-80, кислотность определяют титрованием, применяя в качестве индикатора нитрозиновый желтый в виде 0,5%-го водного раствора. 50 мл испытуемого топлива кипятят в течение 5 мин с таким же объемом нейтрализованного 89% этилового спирта, и в горячем состоянии титруют 0,05Н спиртовым раствором едкого калия до перехода желтой окраски в зеленую.

**Заклучение**

На основании результатов исследований выявлено, что α-фурфурилпропиламины по механизму антиокислительного действия относятся к антиокислителям 2-й группы, которые воздействуют не только на стадию образования окислительных цепей, ко и тормозят вырожденное разветвление некоторых реакций. Добавление α-фурфурилпропиламина в бензин термического крекинга на разных стадиях старения способствует замедлению процесса смолообразования. После 50 дней хранения исходного крекин-бензина его индукционный период снижается с 70 до 40 мин.

Результаты исследований показывают, что при сочетании ПОДФА и α-фурфурилпропиламина стабилизирующая эффективность по индукционному периоду повышается в 2,5раза.

Наиболее высокая стабилизирующая эффективность по повышению индукционного периода и торможению смолообразования появляется при сочетании α-фурфурилпропиламина с ионолом. Длительное хранение образцов топлив, стабилизированных парными антиокислителями 0,03% ФЧ-16 и 0,02% α-фурфурилпропиламином в жарких климатических условиях показывает, что срок хранения бензинов до образования 10 мг фактических смол удлинняется от 15 до 215 суток. За этот срок повышение кислотности и снижение октановых чисел бензинов не наблюдается. На основании полученных данных выявлены возможности применения парных антиокислителей α-фурфурилпропиламина с ФЧ-16 или ионолом для химической стабилизации бензинов на нефтеперерабатывающих заводах.

Результаты лабораторных укрупненных исследований парных антиокислителей деактиваторов металлов дают право судить о возможности практического применения исследованных композиций присадок для стабилизации автомобильных бензинов в нефтеперерабатывающей промышленности. В связи с чем, нами были проведены испытания влияния исследуемых добавок на коррозионную агрессивность бензина и на отложения во впускной системе двигателя.

Все эти испытания дали положительные результаты и показали, что рекомендуемые композиции антиокислителей и деактиватор металлов не влияют на эти свойства.

Полученные данные показали, что N-фурфурилэтилендиамин является эффективным деактиватором металлов, который полностью восстанавливает индукционный период до исходного уровня в присутствии металлов. На основании проведенных исследований следует рекомендовать композицию антиокислителей для стабилизации автомобильных бензинов в концентрациях: α-фурфурилпропиламина 0,01 – 0,05% вес. с ФЧ-16 и ионолом 0,014 – 0,05% вес. в зависимости от непредельных бензинов и деактиватора металлов – N-фурфурилэтилен диамина в концентрациях 0,01-0,02% вес.

Предварительный экономический расчет показал, что от внедрения парных антиокислителей, за счет уменьшения концентрации присадки даст экономии около 3,2 млн. тенге (около 15 тыс.\$) на 1 млн. тонн крекинг-бензина.

**Список литературы**

1. Бойко В.С. Разработка и эксплуатация нефтяных месторождений. – М.: Недра, 1990. – 101 с.
2. Коршак А.А., Шаммазов А.М. Основы нефтегазового дела. – Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2001. – 85 с.
3. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии: учебное пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 2001. – 768 с.
4. Басарыгин Ю.М., Булатов А.И., Проселков Ю.М. Бурение нефтяных и газовых скважин: учеб. пособие для вузов. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002.
5. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 2003. – 326 с.
6. Танирбергенов А.Г. Учебно-методический комплекс дисциплины студента. – Алматы: КазНТУ, 2004. – 241 с.
7. Реутов О.А., Курц А.Я., Бутин К.П. Органическая химия. – М.: МГУ, 2005. – 99 с.
8. Белобородов В.Л., Зурабян С.Э., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А. Органическая химия. Основной курс. – М.: Дрофа, 2003. – 74 с.
9. Хвонов В.А. Токсичность двигателей внутреннего сгорания. – М.: Машиностроение, 2005. – 154 с.

**ПОВЕДЕНИЕ ФЕНОКСИАЛЛИЛА В РЕАКЦИИ С АЗОТИСТОЙ КИСЛОТОЙ**

Коблова Л.Б., Газзаева Р.А.

Северо-Осетинский государственный университет  
им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ,  
e-mail: lara\_koblova@mail.ru

Как ранее было показано, феноксициклопропан в условиях нитрозирования трансформируется в гетероциклическую систему изоксазолинового ряда [1]. С целью изучения конкурирующего влияния малого цикла и заместителей в феноксипроизводных мы изучили взаимодействие феноксиаллила (1) с азотистой кислотой, образующейся *in situ*.

В нашем случае наблюдалось образование *p*-нитрофеноксиаллила (2), а также *p*-нитрофеноксиаллила (5) и продукта перегруппировки Кляйзена - *o*-аллилфенола (3) [2]