

На правах рукописи

БЕЖАН ДИАНА ИВАНОВНА

ОКИСЛЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ
С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЫ

Специальность 02.00.13 – “Нефтехимия”

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Уфа – 2002

Работа выполнена в Уфимского государственном нефтяном
техническом университете

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор
Курамшин Энс Мубаракovich

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Злотский Семен Соломонович;
доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Кабальнова Наталья Нуруллоевна.

Ведущее предприятие: Государственное унитарное предприятие
“Институт нефтехимпереработки”

Защита диссертации состоится 27 декабря 2002 года в 10³⁰ часов на
заседании диссертационного совета Д 212.289.01 в Уфимском
государственном нефтяном техническом университете по адресу:
450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского
государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан «26» ноября 2002 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Сыркин А.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Современные дизельные топлива (ДТ) получают из смеси прямогонных дизельных фракций и гидроочищенных компонентов. В ряде случаев в смесевое топливо вовлекаются газойли каталитического крекинга и гидрокрекинга. В условиях хранения и эксплуатации при действии растворенного кислорода в топливе накапливаются низкомолекулярные продукты (гидропероксиды, спирты, карбоновые кислоты и др.), вступающие в реакции уплотнения (этерификации, конденсации, полимеризации) с образованием высокомолекулярных соединений, часть которых медленно коагулирует в нерастворимые соединения, вызывая осадко- и смолообразование. Осадки загрязняют топливные фильтры и отрицательно влияют на работу топливных насосов высокого давления. При работе двигателя смолы отлагаются на горячей поверхности распылителей форсунок и впускных клапанов, что приводит к неравномерной подаче топлива и, вследствие этого, к увеличению дымности и токсичности отработавших газов. При работе с закоксованными форсунками содержание углеводородов в отработавших газах увеличивается в 2 раза, оксида углерода – на 30%, твердых частиц – в 1,5 раза.

В процессе гидроочистки из дизельной фракции удаляется сера и азотсодержащие гетероциклические соединения, обладающие стабилизирующим действием. На протяжении последних лет интенсивно ведутся исследования термоокислительных превращений ДТ и поиск эффективных способов их стабилизации. Для сравнительной оценки склонности ДТ к окислению традиционно используются качественные методы, основанные на определении физико-химических или эксплуатационных характеристик топлив: содержания в топливе осадка и фактических смол, кислотности и оптической плотности. С использованием этого набора методов невозможно исследовать закономерности окисления топлива на начальных стадиях, что существенно осложняет научно обоснованный выбор

стабилизаторов ДТ. В связи с этим является актуальным исследование закономерностей окисления топлив с использованием кинетических методов, которые являются наиболее информативными при изучении начальных стадий окислительного процесса.

Цель работы:

- исследование общих закономерностей инициированного и автоокисления малосернистого дизельного топлива в отсутствие и в присутствии активирующих добавок (металлической меди, пероксида кумила);
- определение эффективности ингибирующего и деактивирующего действия соединений фенольного типа и возможность использования метода адсорбционной очистки малосернистых дизельных топлив с целью повышения их термоокислительной стабильности.

Научная новизна. В результате проведенных исследований впервые были получены подробные кинетические характеристики начальных стадий окисления малосернистого дизельного топлива в присутствии инициатора – пероксида кумила и в его отсутствие. Исследованы закономерности окисления топлива, катализированного металлической медью. На основе систематического изучения закономерностей рассмотренных вариантов окисления малосернистого дизельного топлива в присутствии антиокислителей фенольного типа выявлена эффективность их действия. Впервые установлено, что адсорбционная очистка на силикагеле и оксиде алюминия уменьшает содержание легкоокисляющихся ароматических соединений и гидропероксидов, вследствие чего понижается окисляемость топлив.

Практическая ценность. Изучение инициированного окисления малосернистого дизельного топлива в присутствии фенольных ингибиторов позволило обнаружить соединение, которое может рассматриваться в качестве перспективного компонента антиокислительной композиции, предназначенной для стабилизации малосернистых дизельных топлив — Агидол-5. Лабораторные исследования показали, что применение

адсорбционной очистки повышает термоокислительную стабильность малосернистых дизельных топлив и подавляет смолообразование в системе.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на республиканской научно-практической конференции молодых ученых Уфимского технологического института сервиса (УТИС, 2002); XIV-XV конференциях по химическим реактивам “ Реактив 2001-2002 ”; 53-й студенческой научной конференции Уфимского государственного нефтяного технического университета (УГНТУ, 2001).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 2 статьи и 7 тезисов докладов на конференциях.

Объем работы. Диссертация изложена на 109 страницах и состоит из введения, трех глав, включающих обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов и выводов. Работа содержит 29 рисунков, 28 таблиц и 96 ссылок на публикации.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Нагревание дизельного топлива (ДТ) при 120°C в течение 5 часов в присутствии металлической меди приводит к образованию смеси кислородсодержащих соединений. ИК-спектр оксидата ДТ является спектром сложной смеси кислородсодержащих ароматических структур, о чем свидетельствуют полосы поглощения С=О-групп (1720 см⁻¹) и групп ОН (3400-3500 см⁻¹, 1030-1250 см⁻¹), а также полоса при 3380 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями фрагмента О-Н ассоциированной гидропероксидной группы. Широкая полоса при 800-1450 см⁻¹ указывает также на значительное содержание в оксидате кислородсодержащих структур. В этой области проявляются валентные колебания С=О-группы сложных эфиров ароматических кислот (1300-1250 см⁻¹, 1150-1100 см⁻¹), фенолов (1220-1200 см⁻¹), ароматических и арилароматических эфиров (1270-1230 см⁻¹), а также плоскостные деформационные колебания ОН-групп первичных,

вторичных, третичных спиртов и фенолов.

1. Кинетика инициированного окисления дизельного топлива с низким содержанием серы

Кинетика окисления дизельного топлива с низким содержанием серы молекулярным кислородом в жидкой фазе в присутствии инициатора – пероксида кумила (ПК) – в интервале 110-130°C описывается закономерностями, характерными для окисления индивидуальных углеводородов и реактивных топлив*.

Исследование кинетики окисления малосернистого дизельного топлива на газометрической установке показало, что окисление дизельного топлива в присутствии инициатора при 110-130°C осуществляется без индукционного периода. Кинетика поглощения кислорода во времени $\Delta[O_2] — t$, где $\Delta[O_2]$ - концентрация поглощенного кислорода, моль/л, имеет линейный характер (рис.1). При 120°C и скорости инициирования $W_i=0,5 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с) длина цепи окисления ДТ-2 и ДТ-24 составляет 18 и 40, соответственно (табл.1). Для определения параметра a , характеризующего окисляемость дизельного топлива ($a = k_p[DT]/2k_i^{1/2}$), использовали метод смешанного инициирования*. Согласно этому методу дизельное топливо, в котором цепи генерируются с неизвестной $W_{i,DT}$, окисляли в присутствии инициатора ПК, для которого известна константа скорости инициирования k_i . С этой целью проводили серию опытов с разными концентрациями ПК и измеряли начальную скорость окисления W_{O_2} в соответствии с выражением $W_{O_2}^2 = a^2/W_{i,DT} + a^2 k_i[ПК]$. По наклону прямой $W_{O_2}^2 - [ПК]$ определяли значение параметра a , а из отсечения прямой на оси ординат - $a^2 \cdot W_{i,DT}$ (см. рис.1). Установлено, что температурный ход значения a для исследованных образцов дизельных топлив подчиняется

*Денисов Е.Т., Ковалев Г.И. Окисление и стабилизация реактивных топлив. – М.: Химия, 1983, 272с.

уравнению Аррениуса ($\lg a = \lg a_0 - E_a / 2,3RT$). В табл. 1 приведены кинетические (a , v) и активационные параметры инициированного окисления малосернистого ДТ и для сравнения представлены аналогичные характеристики прямогонного дизельного топлива (ПДТ) и гидрогенизационного реактивного топлива (РТ), известные из литературы*.

Таблица 1

Кинетические и активационные параметры инициированного окисления топлив (погрешность измерений не превышает 10 %)

Топливо	C_s , % масс.	$T, ^\circ\text{C}$	$W \cdot 10^6$, моль/(л·с)	v	$a \cdot 10^2$, (моль/(л·с)) ^{1/2}	$\lg a_0$	E_a , кДж/моль
ДТ-2	0,02	110	3,4	7	0,5	15,2	128,0
		120	9,2	18	1,1		
		130	22,0	44	3,8		
ДТ-24	0,1	110	9,0	18	1,8	11,7	99,0
		120	20,0	40	3,2		
		130	39,0	78	7,8		
ПДТ*	0,2	120	0,12	2	0,12	1,20	31,0
		130	1,50	2	0,14		
		140	3,70	1	0,20		
РТ*	0,01	120	9,0	18	1,30	6,51	63,0
		125	14,4	18	1,64		
		130	23,1	18	2,08		

Из сравнения данных, представленных в таблице следует, что при 120°С в присутствии инициатора термоокислительная стабильность гидроочищенных топлив (ДТ-2 и ДТ-24) значительно (в 9-27 раз) уступает таковой для прямогонных аналогов (ПДТ), содержащих природные ингибиторы. Найденные значения энергии активации окисления гидроочищенных дизельных топлив ДТ-2 и ДТ-24 (128 и 99 кДж/моль, соответственно) значительно превосходят таковые, характерные для прямогонных топлив

ПДТ и РТ (31 и 63 кДж/моль, соответственно). Это определяет более высокий темп окисления малосернистых топлив с ростом температуры.

2. Кинетика автоокисления дизельных топлив с низким содержанием серы

Дизельные топлива окисляются кислородом при 110-130°C и без введения инициатора, т.е. подвергаются автоокислению.

Кинетические кривые окисления дизельных топлив имеют автокаталитический характер и спрямляются в координатах $\Delta[O_2]^{1/2} - t$, поэтому кинетику процесса характеризовали не скоростью, которая меняется во времени, а коэффициентом b в уравнении $\Delta[O_2] = b^2 \cdot t^2$. Эта зависимость характерна для цепных радикальных реакций, когда основным источником радикалов является гидропероксид, а цепи обрываются бимолекулярно*:

$RH \xrightarrow{O_2} R^{\bullet} \xrightarrow{O_2} RO_2^{\bullet} \xrightarrow{RH} ROOH \xrightarrow{RH} R^{\bullet}$. Кинетические и активационные параметры автоокисления дизельных топлив ($\lg b = \lg b_o - E_b / 2,3RT$)

сопоставляли с таковыми для ПДТ и РТ (табл.2). Из табличных данных следует, что значения параметра b ДТ-2 и ДТ-24 существенно (~ в 6-7 раз) превышают значения b реактивных топлив (130°C). Отсюда следует, что гидроочищенные ДТ-2 и ДТ-24 обладают более высокой автоокислительной активностью по сравнению с РТ, следовательно, являются наименее стабильными. Для дизельных топлив с более высоким содержанием серы (ДТ-20, ДТ-8) параметр b соответственно равен $(1,6-6,7) \cdot 10^{-5}$ моль^{1/2}/(л^{1/2}·с).

Поскольку параметр b является комплексной величиной ($b = 0,5 \cdot a \cdot k_i^{1/2}$), т.к. включает параметр a , определяющий скорость цепного окисления при заданной скорости иницирования и эффективную скорость автоиницирования k_i , то характер изменения величин a и b , а также соответствующих активационных параметров при переходе от прямогонного ДТ к гидроочищенному аналогу во многом идентичен.

Таким образом, воздействие кислорода при повышенных температурах вызывает интенсивное окисление малосернистых ДТ и, следовательно, ухудшение их эксплуатационных свойств.

Таблица 2

Кинетические и активационные параметры автоокисления топлив
(погрешность измерений не превышает 10 %)

Топливо	C _s , % масс	T, °C	$b \cdot 10^5$, моль ^{1/2} /(л ^{1/2} ·с)	lg b ₀	E _b , кДж/моль
ДТ-2	0,02	100	0,9	10,93	116,0
		110	1,2		
		120	2,2		
		130	4,2		
ДТ-24	0,10	110	1,3	6,43	83,0
		120	3,6		
		130	4,7		
ДТ-20	0,15	110	0,7	3,30	62,0
		120	1,0		
		130	1,6		
ДТ-8	0,6	110	0,9	13,78	139,0
		120	1,7		
		130	6,7		
ПДТ*	0,20	120	0,4	2,70	61,0
		130	0,7		
		140	1,0		
		150	1,7		
РТ*	0,01	130	2,0	11,04	121,0
		135	3,0		
		140	4,6		

3. Каталитическое действие металлической меди на окисление дизельного топлива с низким содержанием серы

В топливной системе двигателя дизельное топливо испытывает воздействие различных металлов, однако наибольший эффект оказывает медь**. Кинетические кривые окисления малосернистых дизельных топлив в присутствии металлической меди хорошо спрямляются в координатах $\Delta[O_2]^{1/2} - t$. Поскольку параболическая зависимость $\Delta[O_2]$ от t есть следствие квадратичного обрыва цепей и их вырожденного разветвления по реакции

первого порядка относительно гидропероксида, то эти результаты дают основание считать, что в присутствии металлической меди основным инициатором окисления топлива являются гидропероксиды, распад которых ускоряется поверхностью металла, вследствие чего наблюдается увеличение величины b – параметра автоокисления ($b = 0,5 \cdot a \cdot k_i^{1/2}$; $a = k_p / (2k_t)^{1/2} [RH]^*$).

Таблица 3

Каталитическое действие металлической меди на окисление
дизельных топлив (120°C)

Топливо	НПЗ	S, % масс	Параметр автоокисления		$n_{kt} = b_{Cu} / b_o$
			$b_{Cu} \cdot 10^5$	$b_o \cdot 10^5$	
ДТ-2	УНХ	0,02	6,5	2,2	3,0
ДТ-24	НУНПЗ	0,10	10,1	3,6	2,8
ДТ-20	УНХ	0,15	2,8	1,2	2,3
ДТ-8	УНПЗ	0,6	2,6	1,7	1,5

Исследование действия металлической меди на склонность топлив к автоокислению показало, что параметр n_{kt} , характеризующий каталитическую активность металлической меди при автоокислении ДТ, возрастает в интервале 1,5-3,0 (табл.3). Медная поверхность ускоряет окисление, разрушая гидропероксиды на радикалы. Эта реакция становится основной реакцией инициирования уже при концентрации гидропероксида выше $6,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Наблюдается усиление каталитического эффекта при переходе к топливам с минимальным содержанием серы. Таким образом, введение в окисляющееся ДТ металлической меди значительно ускоряет процесс.

Исследованием влияния температуры в интервале 110-130°C на окисляемость топлива в присутствии металлической меди определены аррениусовские параметры процесса:

**Курамшин Э.М., Имашев У.Б. Окисление и стабилизация дизельных топлив. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1995. – 141с.

$$\lg b_{Cu} = \lg b_o - E_{Cu} / 2,3RT = 7,90 - 91400 / 2,3RT - \text{ДТ-2};$$

$$\lg b_{Cu} = \lg b_o - E_{Cu} / 2,3RT = 6,40 - 77000 / 2,3RT - \text{ДТ-24},$$

где $R=8,31$ Дж/(моль·К) (табл.4).

Таблица 4

Аррениусовские параметры автоокисления и каталитического окисления ДТ-2 ($c_s=0,02$ % масс.) и ДТ-24 ($c_s=0,10$ % масс.)

$t, ^\circ\text{C}$	T, К	$(1/T) \cdot 10^3$	$b \cdot 10^5$, моль ^{1/2} /(л ^{1/2} ·с)	$\lg b_o$	E_b , кДж/моль
Автоокисление (ДТ-2)+O ₂					
110	383	2,61	1,2	10,78	116,0
120	393	2,55	2,2		
130	403	2,48	4,2		
$\lg b_o = 10,78 - 116000 / (2,3RT)$					
Каталитическое окисление (ДТ-2+O ₂ +Cu)					
110	383	2,61	2,3	7,90	91,4
120	393	2,55	6,5		
130	403	2,48	7,2		
$\lg b_o = 7,90 - 91400 / (2,3RT)$					
Автоокисление (ДТ-24+O ₂)					
110	383	2,61	1,3	6,53	83,0
120	393	2,55	3,6		
130	403	2,48	4,7		
$\lg b_o = 6,53 - 83000 / (2,3RT)$					
Каталитическое окисление (ДТ-24+O ₂ +Cu)					
110	383	2,61	8,1	6,40	77,0
120	393	2,55	10,1		
130	403	2,48	33,3		
$\lg b_o = 6,40 - 77000 / (2,3RT)$					

Значение энергии активации топлива ДТ-2, контактирующего с медной поверхностью, на ~ 25 кДж/моль меньше таковой для автоокисления аналогичного образца в отсутствие меди, а для топлива ДТ-24 на ~ 6 кДж/моль, что, в свою очередь, свидетельствует о каталитическом действии металла на окисление топлив.

4. Ингибиторы окисления малосернистого дизельного топлива

4.1. Оценка ингибирующей активности соединений фенольного типа в условиях инициированного окисления

Одним из наиболее эффективных методов защиты топлива от окисления является добавление к ним ингибиторов. В связи с этим разработка новых эффективных и доступных антиоксидантов является актуальной задачей. На примере реакции инициированного окисления малосернистого дизельного топлива ДТ-2 ($c_s=0,02\%$ масс.) изучена ингибирующая способность соединений фенольного типа.

Объектом исследований служили: 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (ионол) — **I**; 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-диоксидифенил (Агидол-5) — **II**; 2,2-ди-(4-гидроксифенил)пропан (дифенилолпропан) — **III**; 2-трет-бутил-4-метил-6-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксибензил)фенол — **IV**; тетра-[метилен-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионил]метан (ирганокс 1010)— **V**; 2-гидрокси-4-(3',5',-ди-трет-бутил-4'-гидроксибензилокси)-5-(3'',5''-ди-трет-бутил-4''-гидроксибензил)бензофенон—**VI**; 4-нонил-2,6-ди(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксибензил)фенол — **VII**.

Реакцию окисления ДТ-2 проводили при температуре 120°C и скорости инициирования $W_i=1,5 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с). В качестве инициатора была выбран пероксид кумила (ПК). Окисление ДТ-2 в присутствии инициатора протекает с постоянной скоростью без индукционного периода: $W = a \cdot W_i^{1/2}$ (рис.2). В присутствии даже очень незначительной концентрации алкилфенолов окисление протекает нецепным путем, и наблюдаются незначительные (до

57 мин) индукционные периоды, после завершения которых скорость окисления вновь достигает прежних значений, характерных для выбранных условий (табл.5). Этот тип кинетики окисления свидетельствует о том, что торможение осуществляется только молекулами исходного ингибитора, а продукты их превращения не обладают ингибирующим действием. Кинетика инициированного окисления ДТ-2 в присутствии ингибитора, выраженная в координатах $\Delta[\text{O}_2] - t$, представляет собой ломаную линию, состоящую из двух участков (см. рис. 2). Верхний участок ломаной линии относится к окислению, когда тормозит исходный ингибитор, нижний — к окислению, заторможенному продуктами превращения исходного ингибитора. Перпендикуляр, опущенный из точки излома ломаной линии на ось абсцисс, отсекает на ней отрезок, численно равный обратному времени, в течение которого тормозит ингибитор, т.е. периоду индукции $\tau_{\text{инд}}$.

Для оценки эффективности ингибиторов использовали параметр α ($\alpha = k_{\text{ин}} / k_p [\text{RH}]$)*. Согласно этому выражению, чем быстрее ингибитор реагирует с пероксирадикалами, ведущими цепь окисления, тем выше величина α и тем эффективнее ингибитор. Величины α определяли в опытах с различными концентрациями ингибиторов. Для этого кинетические кривые поглощения кислорода трансформировали в прямые линии в координатах $\Delta[\text{O}_2]^{-1} - t^{-1}$, тангенс угла наклона которых к оси абсцисс равен обратной величине начальной скорости ингибированного окисления ДТ-2 (W) (см. табл.5).

Для определения значений α при условии $W < W_i$ исследовали зависимость $W \cdot \tau - [\text{InH}]$, величину α находили из отсечения по оси ординат. В том случае, если $W > W_i$, обрыв цепей осуществляется в основном по реакциям ингибитора с пероксидными радикалами, кинетика окисления описывается уравнением*

$$\alpha = \frac{W_i}{(W - W_i)f[\text{InH}]} \text{ при } f = 2.$$

Эффективность ингибирующего действия фенольных соединений при окислении ДТ-2 ($c_s=0,02\%$ масс.), 120°C , $W_i=1,5\cdot 10^{-6}$ моль/(л·с)

Ингибитор [InH]	$[\text{InH}]\cdot 10^4$, моль/л	$W\cdot 10^6$, моль/(л·с)	τ , мин	$v=W/W_i$	$(W\cdot\tau)\cdot 10^3$, моль/л	$\alpha\cdot 10^{-3}$, л/моль
I	1,2	0,27	14	0,18	0,23	10,0
	2,0	0,20	28	0,13	0,33	
	4,0	0,24	38	0,16	0,55	
II	0,6	0,033	33	0,022	0,070	15,6
	1,0	0,031	44	0,021	0,083	
	2,0	0,027	57	0,018	0,093	
III	1,9	3,40	7	2,27	-	2,1
	3,7	2,60	9	1,73	-	1,8
IV	0,7	2,17	2,5	1,45	-	16,0
	1,1	1,85	3,5	1,23	-	19,5
V	0,25	0,68	10	0,45	0,4	8,3
	0,4	0,70	15	0,47	0,6	
	0,8	0,65	28	0,43	1,1	
VI	0,4	1,14	6	0,76	0,42	3,3
	0,7	1,12	8	0,75	0,54	
	1,3	1,10	10	0,73	0,69	
VII	0,3	0,087	35	0,058	0,18	10,0
	0,5	0,090	43	0,060	0,22	
	1,0	0,130	49	0,090	0,38	

Эффективность изученных ингибиторов, охарактеризованная величиной α , при переходе от классического ингибитора – ионола (**I**) - к его аналогам (**II-VII**) изменяется в интервале $(1,8-15,6)\cdot 10^3$ л/моль (см табл.5). Как видно из таблицы, соединение **IV** имеет довольно высокие значения α , но не обеспечивает длительные индукционные периоды (всего 2,5-3,5 мин), что

делает его малопривлекательным для практического применения. Наибольший интерес из выше приведенных ингибиторов вызывает Агидол-5 (II), для которого характерны высокие значения как величины α , так и индукционного периода τ , и он может рассматриваться в качестве перспективного компонента антиокислительной композиции, предназначенной для стабилизации малосернистых дизельных топлив.

5. Влияние адсорбционной очистки на термоокислительную стабильность и осмоление малосернистого дизельного топлива

Продолжая исследования по поиску способов стабилизации ДТ, было изучено влияние адсорбционной очистки топлива на параметры окислительной активности ДТ (табл. 6) и кинетику смолообразования в системе (рис. 3-4). Кинетические параметры инициированного и автоокисления ДТ с различным содержанием серы в присутствии металлической меди с различной степенью адсорбционной очистки представлены в табл. 6. Из данных, приведенных в таблице, следует, что адсорбционная очистка с применением силикагеля вызывает значительное уменьшение количественных характеристик инициированного и автоокисления исследованных топлив:

- в 3,2 – 4 раза для ДТ-24 ($c_s=0,10\%$ масс.);
- в 1,6 – 2 раза для ДТ-2 ($c_s=0,02\%$ масс.).

При использовании смеси силикагеля и оксида алюминия наблюдается усиление стабилизирующего эффекта:

- в 5,3 – 6,3 раза для ДТ-24;
- в 3,4 – 3,6 раза для ДТ-2.

Наблюдаемое, по-видимому, связано с удалением гидропероксидов, накопившихся при хранении топлива, и уменьшением содержания легкоокисляющихся ароматических углеводородов в процессе однократной адсорбционной очистки.

Влияние адсорбционной очистки на параметры инициированного (*a*) и автоокисления (*b*) дизельного топлива
(120°С, инициатор – пероксид кумила)

Параметры окисления ДТ	Содержание серы в ДТ, % масс.		Показатель преломления ДТ	
	0,10	0,02	0,10	0,02
1. Окисляемость ДТ $a \cdot 10^2$, моль ^{1/2} / (л·с) ^{1/2} :				
• исходного	3,20	1,10	1,4782	1,4556
• после очистки на силикагеле	0,80	0,70	1,4590	1,4500
• после очистки на силикагеле и оксиде алюминия	0,60	0,32	1,4500	1,4488
2. Параметр автоокисления ДТ, $b \cdot 10^5$, моль ^{1/2} / (л ^{1/2} ·с):				
• исходного	10,1	6,5	1,4782	1,4556
• после очистки на силикагеле	3,2	3,3	1,4590	1,4500
• после очистки на силикагеле и оксиде алюминия	1,6	1,8	1,4500	1,4488

Для топлива с повышенным содержанием серы (0,10% масс.), по мере увеличения глубины адсорбционной очистки ДТ, наблюдается рост продолжительности индукционного периода автоокисления от 50 (неочищенное топливо) до 100 мин (топливо, очищенное на силикагеле) и 200 мин (топливо, очищенное на силикагеле и оксиде алюминия). Однако топливо во время индукционного периода продолжает интенсивно осмоляться, при этом оптическая плотность изменяется от 0,4 до 0,9 и 1,2, соответственно (см. рис.3). Адсорбционная очистка, как метод повышения антиокислительной стабильности ДТ и подавления смолообразования, результативна для топлив с низким содержанием серы (0,02% масс.). Автоокисление таких топлив без предварительной адсорбционной очистки характеризуется небольшим периодом индукции (20 мин), при этом процесс осмоления происходит достаточно интенсивно, оптическая плотность достигает $A=0,8$ (см рис.4). Топливо, очищенное на силикагеле, характеризуется более продолжительным индукционным периодом (60 мин), за это время оно практически не осмоляется, оптическая плотность сохраняет первоначальное значение ($A=0,3$) (см. рис.4). Адсорбционная очистка, как способ подавления окисления и смолообразования в топливе, гораздо эффективнее применения фенольного ингибитора (Агидол-5), обеспечивающего продолжительный индукционный период (до 80 мин), но не способного подавить смолообразование, за время индукционного периода оптическая плотность топлива возрастает до значения $A=0,6$.

Таким образом, адсорбционная очистка малосернистого дизельного топлива (содержание серы 0,02% масс.) на силикагеле значительно повышает его термоокислительную стабильность и препятствует смолообразованию. При нагревании очищенного на силикагеле топлива, насыщенного кислородом и контактирующего с медной поверхностью, до 120°C наблюдается значительный (до 60 мин) период индукции окисления, при этом оптическая плотность практически не изменяется ($A=0,3$). Сочетание адсорбционной очистки ДТ с введением эффективного ингибитора Агидола-5 позволяет

увеличить продолжительность индукционного периода окисления до 110 мин (120°C) и подавить смолообразование в системе.

ВЫВОДЫ

1. Нагревание дизельного топлива (ДТ) при 120°C в течение 5 часов в присутствии металлической меди приводит к образованию смеси кислородсодержащих соединений, состоящих из гидропероксидов, фенолов, сложных эфиров, ароматических кислот, ароматических и арилароматических эфиров с преимущественным содержанием гидропероксидов, ароматических карбоновых кислот и смол .

2. Окисление малосернистого дизельного топлива, инициированное пероксидом кумила, при 110-130°C осуществляется по цепному механизму в соответствии с уравнением $W_{O_2}^2 = a^2 / W_{i, ДТ} + a^2 k_i [ПК]$. Длина цепи окисления для ДТ-2 ($c_s=0,02\%$ масс.) и ДТ-24 ($c_s=0,10\%$ масс.) составляет 18 и 40, соответственно (120°C). Температурная зависимость окисляемости (a) исследованных образцов подчиняется уравнению Аррениуса:

$$\lg a_{ДТ-2} = 15,2 - 128 \cdot 10^3 / 2,3RT ; \lg a_{ДТ-24} = 11,7 - 99 \cdot 10^3 / 2,3RT , R=8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

3. Автоокисление малосернистых дизельных топлив (ДТ-2; ДТ-24) подчиняется уравнению $\Delta[O_2]^{1/2} = b \cdot t$. В интервале 110-130°C параметр b , характеризующий темп автоокисления ДТ, зависит от температуры следующим образом:

$$\lg b_{ДТ-2} = 10,93 - 116,0 \cdot 10^3 / 2,3RT \text{ и } \lg b_{ДТ-24} = 6,43 - 83,0 \cdot 10^3 / 2,3RT .$$

Введение в малосернистое дизельное топливо (ДТ-2, ДТ-24) металлической меди ($S_{Cu}=166 \text{ см}^2/\text{л}$) ускоряет автоокисление в ~3 раза (120°C). Исследование температурной зависимости параметра b позволило определить аррениусовские параметры окисления топлив:

$$\lg b_{Cu} = 6,40 - 77000 / 2,3RT ; \lg b_{Cu} = 7,90 - 91400 / 2,3RT .$$

4. Исследование ингибиторов окисления фенольного типа показало, что их активность, характеризующаяся коэффициентом ингибирования α ($\alpha = k_{inh} / k_p [RH]$), изменяется в ряду следующим образом:

ионол : Агидол-5 : дифенилолпропан : ирганокс-1010 = 1 : 1,6 : 0,2 : 0,8.

Применение Агидола-5 позволяет создать длительные индукционные периоды (80 мин при 120°C), однако оптическая плотность (А), характеризующая смолообразование в системе составляет 0,6.

5. Адсорбционная очистка малосернистого дизельного топлива (ДТ-2, $c_s=0,02\%$ масс.) на силикагеле значительно повышает его термоокислительную стабильность и подавляет смолообразование при длительном нагревании образца ДТ в атмосфере кислорода и контакте с металлической медью (индукционный период составляет 60 мин, 120°C, оптическая плотность А=0,3).

6. Сочетание адсорбционной очистки ДТ с введением эффективного ингибитора Агидола-5 позволяет увеличить продолжительность индукционного периода окисления до 110 мин (120°C) и подавить смолообразование в системе.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Курамшин Э.М., Бежан Д.И., Халимов Р.Ф., Имашев У.Б. Эффективность ингибирующего действия фенольных соединений при окислении малосернистого дизельного топлива // Башкирский химический журнал. – 2001. – Том 8. – №4. – С.26-30.

2. Костицына А.В., Бежан Д.И., Курамшин Э.М. Кинетические и активационные параметры инициированного окисления малосернистых дизельных топлив // Тез. докл. 51-й науч.-техн. конф. студ., аспирант. и мол. уч. – Уфа, 2001. – С.29.

3. Бежан Д.И., Лялина К.С., Костицына А.В., Гумерова В.К.,

Курамшин Э.М. Влияние содержания серы на термоокислительную стабильность дизельных топлив // Тез. докл. 50-й науч.-техн. конф. студ., аспирант. и мол. Уч. – Уфа, 2000. – С.168.

4. Бежан Д.И., Лялина К.С., Костицына А.В., Гумерова В.К., Курамшин Э.М. Исследование процесса смолообразования в окисляющихся дизельных топливах // Тез. докл. 50-й науч.-техн. конф. студ., аспирант. и мол. уч. – Уфа, 2000. – С.182.

5. Бежан Д.И., Курамшин Э.М. Каталитическое действие металлической меди на окисление дизельного топлива // Матер. Республ. науч.-практ. конф. мол. уч. – Уфа, 2002. – С.127-128.

6. Бежан Д.И., Курамшин Э.М. Влияние адсорбционной очистки на окисляемость дизельных топлив // Матер. республ. науч.-практ. конф. мол. уч. – Уфа, 2002. – С.128-129.

7. Бежан Д.И., Курамшин Э.М., Имашев У.Б. Способы увеличения термоокислительной стабильности дизельных топлив // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тез. докл. XV Междунар. науч.-техн. конф. – Уфа, 2002. – С.137-138.