

# ХИМИЯ

УДК 665.753.4

## ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОАТОМНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОГИДРООЧИЩЕННОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

© 2012 г. *В.Д. Зинин, А.Б. Романовская, Н.Д. Зинина, А.А. Щепалов, Д.Ф. Гришин*

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

grishin@ichem.unn.ru

*Поступила в редакцию 29.06.2012*

Изучено влияние различных гетероатомных органических соединений на термоокислительные свойства высокогидроочищенного дизельного топлива. Установлено, что серосодержащие соединения – меркаптаны и сульфиды – в небольших концентрациях проявляют ингибирующее действие на окисление дизельных топлив. Карбоновые кислоты, а также азотсодержащие гетероциклические соединения способствуют ускорению процесса окисления дизельных топлив. Для увеличения сроков хранения экологически чистых дизельных топлив с ультранизким содержанием серы возможно использование присадок на основе замещенных фенолов.

*Ключевые слова:* гидроочищенное дизельное топливо, термоокислительная стабильность, серосодержащие соединения, карбоновые кислоты, замещенные фенолы.

### Введение

В последнее десятилетие резко ужесточились требования к качеству выпускаемого дизельного топлива (ДТ), что в первую очередь связано с необходимостью снижения вредных выбросов в окружающую среду автомобильным транспортом. В этой связи особенно жестко нормируется содержание серы в ДТ. Под «серой», как правило, понимается общее содержание в топливе сернистых соединений – меркаптанов (R-SH), сульфидов (R-S-R), дисульфидов (R-S-S-R), тиофенов, тиофанов и др. Содержание серы в нефти находится в пределах от 0.15% (легкие нефти Сибири) до 5–7% (тяжелые битуминозные нефти) [1]. Прямогонная дизельная фракция, полученная из нефти с содержанием серы около 2%, содержит 0.7–0.9% серы. В то же время по современным нормативам Европы и некоторых штатов США допустимое содержание серы в дизельном топливе постоянно снижается и в настоящее время составляет не более 0.001% (10 ppm). В России выпускают ДТ с содержанием серы 0.2% и 0.05% по ГОСТ 305-82, а также с содержанием серы 350 и 50 ppm по ГОСТ Р 52368-2005 (EN 590:2004).

Начиная с 2008 г., на некоторых ведущих отечественных нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) освоена технология производства ДТ, соответствующего стандарту EN 590:2008с со-

держанием серы 10 ppm [1]. Например, на ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтепродукт» объем производства экологически чистого ДТ составляет до 3 млн. тонн в год.

Основным нормативным документом, регламентирующим качество производимых на территории РФ топлив, является принятый в 2008 г. технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» [2]. Согласно данному технологическому регламенту, моторные топлива подразделяются на несколько экологических классов, соответствующих европейским стандартам EN590 на дизельное топливо (отечественный аналог ГОСТ Р 52368-2005) [2]. Отличительной особенностью более высококлассного топлива является улучшение экологических характеристик – уменьшение содержания серы, повышение цетанового числа, улучшение смазывающей способности и температурных характеристик. Все эти факторы в совокупности и по отдельности уменьшают токсичное воздействие на человека и природу [3, 4].

Как упоминалось выше, дополнительно обработанное дизельное топливо, в частности гидроочищенное, имеет высокие экологические показатели. Однако следствием снижения содержания серы и других гетероатомных органических соединений в результате гидроочист-

Таблица 1

## Физико-химические параметры используемых соединений

№	Соединение	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Плотность, г/мл	Показатель преломления
1	<i>o</i> -Крезол	191	1.048	–
2	<i>m</i> -Крезол	203	1.034	1.5400
3	<i>p</i> -Крезол	202	1.034	–
4	Дифенилсульфид	295–296	1.118	1.6327
5	Дифенилдисульфид	191–192	–	–
6	Гексантиол-1	151–153	0.838	1.4480
7	Нонановая кислота	253–255	0.905	1.4315
8	Нониловый спирт	215	0.827	1.4240
9	Хинолин	242–243	1.093	1.6260

ки является ухудшение термоокислительных свойств и трибологических (смазывающих) характеристик дизельных топлив. Топлива глубокой гидроочистки в результате удаления из них природных антиокислителей значительно менее устойчивы к окислению кислородом и имеют низкие противоизносные свойства, что отрицательно влияет на состояние топливной системы автомобиля и ускоряет ее износ, в частности, приводит к быстрому выходу из строя топливных насосов. Эти свойства резко ухудшаются при снижении содержания серы ниже 0.1% [4]. Понижение термоокислительной стабильности топлив приводит к увеличению скорости поглощения кислорода данными топливами, увеличению осмоляемости и осадкообразования и, как следствие, сокращению сроков их хранения [5–7].

В связи с вышесказанным, цель данной работы – изучение влияния различных классов гетероатомных органических веществ на термоокислительные свойства высокогидроочищенного дизельного топлива, полученного промышленным способом, в частности на кинетику окисления.

Данное исследование является актуальным еще и потому, что ранее (см., например, [6, 8]) в связи с отсутствием технологии производства высокогидроочищенного дизельного топлива с ультранизким содержанием серы изучение влияния различных сераорганических соединений на окисление топлив проводилось лишь с использованием модельных смесей, либо индивидуальных углеводородов. В представленной работе аналогичное исследование впервые проведено с использованием высокоочищенного ДТ, полученного промышленным способом.

### Экспериментальная часть

Для изучения влияния гетероатомных органических соединений на термоокислительную стабильность дизельного топлива с содержанием серы 10 ppm был приготовлен ряд смесей гидроочищенного топлива с соединениями раз-

личных типов: кислородсодержащими – производными фенола, карбоновыми кислотами и спиртами; серосодержащими соединениями – сульфидами, дисульфидами и меркаптанами, а также хинолином как представителем азотсодержащих соединений. Физико-химические показатели изученных гетероатомных соединений приведены в табл. 1.

Окисление высокогидроочищенного ДТ и полученных смесей проводили кислородом при атмосферном давлении, при температуре 120°C и в присутствии порошка металлической меди. Условия и методика аналогичны описанным в работе [5]. Объем поглощенного кислорода измеряли при помощи термостатированной газометрической бюретки с ценой деления 0.02 мл. Дальнейший пересчет объема поглощенного кислорода в его количество выполнен по стандартному уравнению для идеального газа

$$\Delta O_2(\text{моль/л}) = (V/22.4)/V_{\text{пробы}},$$

где  $V$  – объем поглощенного кислорода, мл,  $V_{\text{пробы}}$  – объем окисляемого ДТ, мл.

### Результаты и их обсуждение

Результаты исследований термоокислительной стабильности высокогидроочищенного дизельного топлива (10 ppm) и дизельного топлива с содержанием серы 100 и 200 ppm представлены на рис. 1.

Все исследованные топлива относятся к экологически чистым, поскольку содержание серы в них менее 0.05% [3]. Видно, что при уменьшении содержания серы происходит значительное увеличение объема кислорода, поглощенного топливом. Кроме того необходимо отметить, что зависимость количества поглощенного топливом кислорода является нелинейной (рис. 1а).

Объем поглощенного кислорода от времени при окислении топлив с содержанием серы от 10 до 200 ppm линейризуется в координатах  $[\Delta(O_2)]^{1/2} - t$  (рис. 1б). Таким образом, кинетика поглощения кислорода подчиняется квадратичной зависимости. Такая зависимость характерна

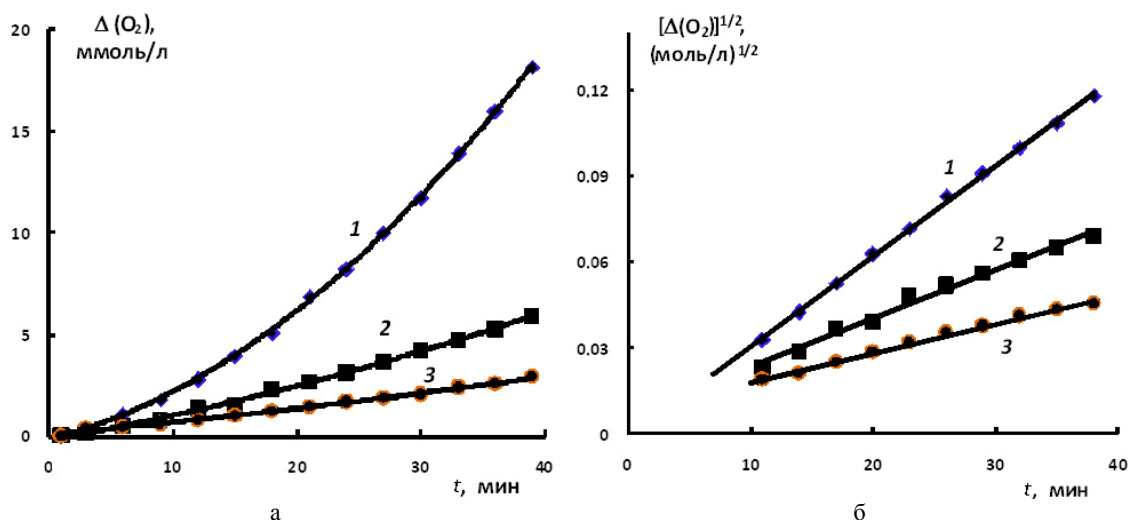
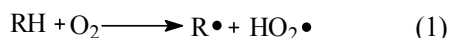


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода при окислении дизельных топлив с содержанием серы 10 ppm (1), 100 ppm (2), 200 ppm (3).  $T = 120^\circ\text{C}$

для цепных радикальных реакций с вырожденным разветвлением цепей, когда основным источником радикалов являются гидропероксиды, а цепи обрываются бимолекулярно [9].

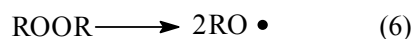
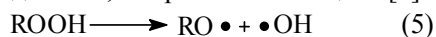
Известно [9], что при окислении углеводородов протекает ряд параллельных и последовательных реакций. В частности, образование гидропероксидов при окислении углеводородов кислородом происходит по следующему механизму:



Кроме того, образующиеся пероксирадикалы являются источником образования перекисных соединений:



Вклад реакции (4) незначителен, но его необходимо учитывать при оценке кинетики процесса. При распаде образующихся гидропероксидов и пероксидов, имеющих небольшую энергию связи  $-\text{O}-\text{O}-$  (около 40 ккал/моль) происходит образование двух новых реакционноспособных радикалов, т.е. разветвление цепи [9]:



Таким образом, кинетика поглощения кислорода дизельным топливом описывается параболическим уравнением  $[\Delta(\text{O}_2)]^{1/2} = bt$ , что свидетельствует об образовании гидропероксидов при окислении и их непосредственном участии в процессе дальнейшего окисления углеводородов, входящих в состав топлива.

Присутствие в окислительной среде меди, как металлической, так и в виде солей, а также других металлов значительно интенсифицирует

процесс поглощения кислорода [9]. При этом медь и ее соли выступают катализаторами окисления, способствуя каталитическому разложению гидропероксидов, образующихся при окислении углеводородов, входящих в состав топлива. При разложении гидропероксидов образуются новые кинетические цепи, ускоряющие поглощение кислорода и, соответственно, процесс окисления. Кроме того, проведение окисления топлив в присутствии ряда металлов, в том числе и меди, симулирует процессы окисления, проходящие при хранении топлив, их транспортировке и эксплуатации, поскольку медь является компонентом конструкционных материалов (сплавов), используемых при изготовлении трубопроводов, цистерн и элементов топливной системы автомобиля [8].

В исследованных ДТ содержатся природные сераорганические соединения, изначально присутствующие в нефти и не полностью удаленные в ходе ее переработки, в частности в процессе гидроочистки. Наличие сернистых соединений в ДТ приводит к резкому замедлению окисления топлив (рис. 1), что обусловлено интенсивным взаимодействием сернистых соединений с гидроперекисями [10] (см. уравнения (7)–(9)).

Таким образом, взаимодействие сернистых соединений с гидропероксидами приводит к разложению последних без образования радикалов, что обрывает кинетическую цепь процесса. Образующиеся сульфоксиды легко вступают в реакции конденсации, приводя к выпадению твердой фазы – формированию осадка. И действительно, при окислении топлив с содержанием серы более 500–600 ppm образуются темные нерастворимые в органических растворителях осадки [11], в то время как осадки дизельного топлива с ультранизким содержанием

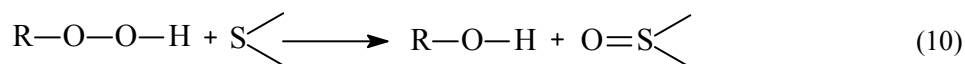
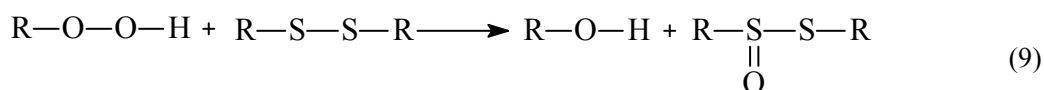
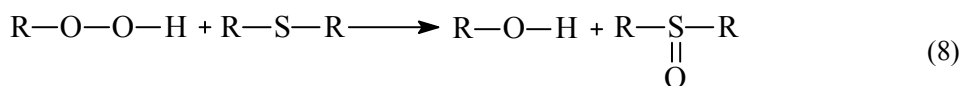
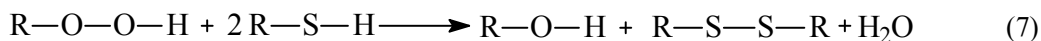


Таблица 2

Изменение относительного параметра автоокисления ДТ ( $b/b_{\text{дт}}$ ) в присутствии исследуемых соединений

№	Соединение в смеси с гидроочищенным ДТ	$b/b_{\text{дт}}^*$
1	Нонановая кислота	2.65
2	Хинолин	2.08
3	Дифенилдисульфид	1.04
4	Нониловый спирт	1.02
5	Дифенилсульфид	0.59
6	Крезолы	0.32
7	Гексантиол-1	0.17

\* $b_{\text{дт}}$  – параметр автоокисления высокогидроочищенного дизельного топлива.

серы светлые и легко растворяются в органических растворителях.

Разложение гидропероксидов под действием сераорганических соединений способствует изменению кинетики процесса. Так, окисление ДТ с содержанием серы более 300–400 ppm происходит уже не автокаталитически и характеризуется линейной зависимостью количества поглощенного кислорода от времени. Естественно, что реакционная способность различных сернистых соединений неодинакова. В связи с этим нами было изучено влияние серосодержащих соединений различных классов на термоокислительную стабильность дизельных топлив.

Как известно [10], в нефтяных топливах присутствует ряд сернистых соединений: меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофаны и тиофены. Кроме того, в небольших количествах могут находиться сероводород и элементарная сера. Элементарная сера в дизельных топливах содержится в пределах десятитысячных долей процента. В таких малых концентрациях ее влияние на стабильность топлив почти не сказывается, однако повышение содержания серы ускоряет смолообразование в нефтяных топливах [12, 13].

В ходе работы нами было изучено влияние следующих сераорганических соединений на термоокислительную стабильность дизельного топлива: гексилмеркаптана, дифенилсульфида и дифенилдисульфид. Данные соединения выбраны в качестве модельных в связи с их коммерческой доступностью, а также поскольку

ку их температуры кипения (табл. 2) выше температуры проведения окисления и близки к температурному интервалу кипения ДТ.

На рис. 2 представлены зависимости количества поглощенного дизельным топливом кислорода от времени в присутствии сероорганических соединений в количестве 600 ppm.

Из представленных результатов видно, что разные классы серосодержащих веществ действительно оказывают различное влияние на скорость поглощения кислорода дизельным топливом. Так, если дифенилдисульфид практически не оказывает влияния на процесс поглощения кислорода, а дифенилсульфид лишь незначительно замедляет окисление топлив, то введение гексилмеркаптана приводит к резкому падению скорости поглощения кислорода. Столь

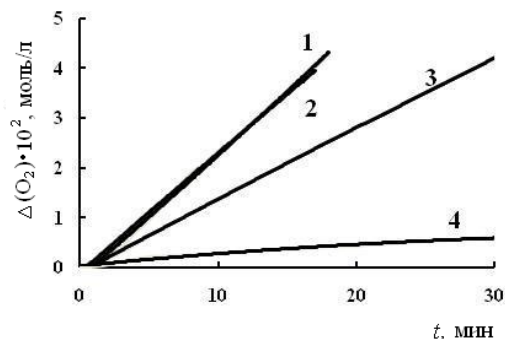


Рис. 2. Кинетика поглощения кислорода гидроочищенным ДТ (1) и смесями гидроочищенного ДТ с серосодержащими соединениями в количестве 600 ppm: дифенилдисульфидом (2), дифенилсульфидом (3), гексантиолом-1 (4)

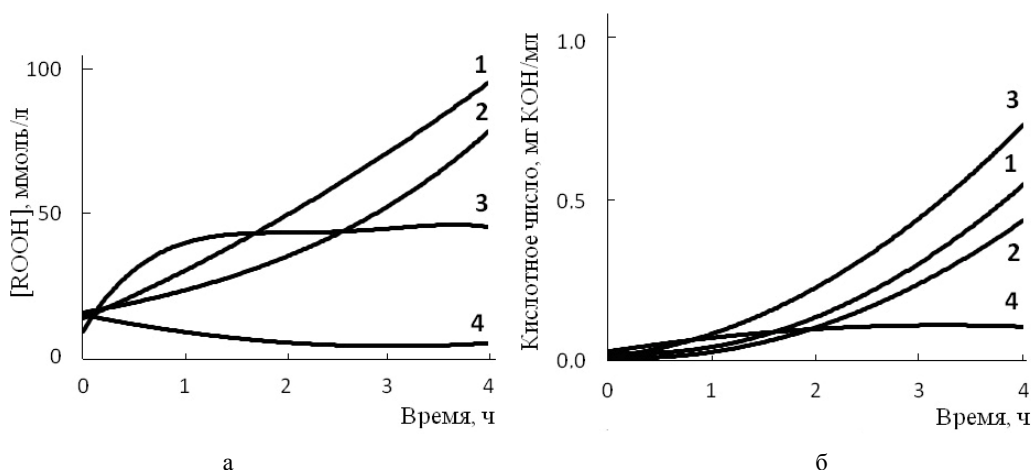


Рис. 3. Зависимости изменения количества пероксидов (а) и кислотного числа (б) от времени окисления гидроочищенного ДТ (1) и смесей гидроочищенного ДТ с серосодержащими соединениями в количестве 600 ppm: дифенилсульфидом (2), дифенилдисульфидом (3), гексилмеркаптаном (4)

различное влияние данных соединений на окисление связано, по-видимому, с различными кинетическими параметрами их взаимодействия с гидропероксидами по реакциям (7)–(10). Полученные данные по кинетике поглощения кислорода хорошо согласуются с мониторингом накопления пероксидов и изменения кислотного числа при окислении (рис. 3).

Таким образом, по уменьшению влияния на скорость окисления изученные соединения можно расположить в следующий ряд: дифенилдисульфид < дифенилсульфид < гексилмеркаптан.

По данным Г.Ф. Большакова [8], который изучал влияние сераорганических соединений на термоокислительную стабильность индивидуальных углеводородов, в присутствии меркаптанов уменьшается поглощение кислорода и при определенных концентрациях наблюдается образование нерастворимых осадков. Аналогичные явления происходили и при окислении углеводородов в присутствии других сераорганических соединений [8]. Из литературных данных известно, что при концентрациях 0.2% S и более все сернистые соединения по их влиянию на уменьшение термоокислительной стабильности располагаются в следующий ряд: меркаптаны → сульфиды → тиофаны → тиофены [8]. Данный ряд достаточно хорошо согласуется с результатами, полученными нами.

Кроме сераорганических соединений, при гидроочистке из дизельного топлива удаляется ряд других гетероатомных органических соединений, многие из которых являются природными ингибиторами окисления [5]. Среди них в первую очередь следует выделить различные производные фенола, а также амины, в особенности ароматические. Не исключено, что резкое снижение термоокислительной ста-

бильности высокогидроочищенных топлив обусловлено именно удалением природных ингибиторов в ходе гидроочистки.

В этой связи нами было изучено влияние ряда азот- и кислородсодержащих соединений на термоокислительную стабильность дизельного топлива с ультранизким содержанием серы.

Ниже представлены кривые поглощения кислорода высокогидроочищенного ДТ с вышеуказанными соединениями, с концентрацией 600 ppm, а также собственно высокогидроочищенного ДТ (рис. 4).

Из приведенного графика видно, что такие вещества, как нонановая кислота и хинолин, способствуют ускорению процесса поглощения кислорода, дифенилдисульфид в данной концентрации практически не влияет на скорость окисления, а остальные вещества в разной степени оказывают ингибирующее действие. Для всех смесей был рассчитан относительный параметр автоокисления (табл. 2). Данная величина определена на основании того, что поглощение кислорода дизельными топливами при

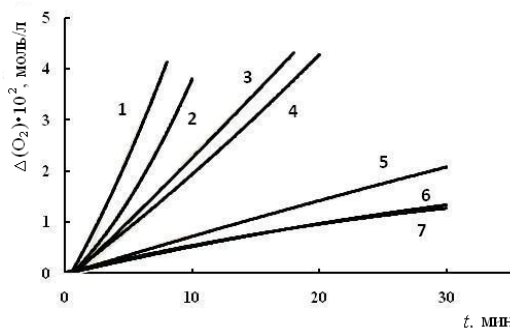


Рис. 4. Кинетика поглощения кислорода гидроочищенным ДТ (3) и смесями гидроочищенного ДТ с различными веществами в количестве 600 ppm: нонановой к-той (1), хинолином (2), нониловым спиртом (4), м-крезолом (5), п-крезолом (6), о-крезолом (7)

Таблица 3

**Объем поглощенного ДТ кислорода после 6 минут окисления при температуре 120°C в присутствии и в отсутствии порошка меди**

№	Добавка к гидроочищенному ДТ	$\Delta(O_2)$ , ммоль/л (с медью)	$\Delta(O_2)$ , ммоль/л (без меди)
1	Нонановая кислота	29.8	3.7
2	Хинолин	18.8	1.7
3	Дифенилдисульфид	12.2	2.2
4	Гидроочищенное ДТ	12.3	2.1
5	Нониловый спирт	10.5	2.0
6	Дифенилсульфид	7.5	0.9
7	Крезолы	3.8	1.2
8	Гексантиол-1	2.2	0.4

автоокисления описывается параболическим законом  $\Delta[O_2] = b^2 t^2$  или  $(\Delta[O_2])^{1/2} = bt$  [6, 9]. Параметр  $b$  определяют как тангенс угла наклона экспериментальной прямой в координатах  $(\Delta[O_2])^{1/2} - t$ . Данный параметр характеризует склонность топлива к окислению.

Приведенные в табл. 2 величины относительного параметра автоокисления ДТ позволяют количественно определить влияние различных соединений на скорость поглощения кислорода ДТ. Из данных таблицы видно, что происходит значительное увеличение скорости автоокисления в присутствии нонановой кислоты и хинолина. Так, хинолин ускоряет окисление примерно в два раза, а нонановая кислота – в 2.65 раза. Дифенилдисульфид и ониловый спирт практически не оказывают влияния на процесс окисления, в то время как дифенилсульфид замедляет окисление почти в два раза, крезолы – в три раза, а гексантиол – практически в шесть раз. Сделанные выводы аналогичны выводам, полученным на основе анализа рис. 4.

В табл. 3 приведены объемы поглощенного кислорода за одно и то же время окисления кислородом при атмосферном давлении и температуре 120°C как в присутствии, так и в отсутствие порошка металлической меди.

В условиях отсутствия порошка металлической меди процесс окисления протекает гораздо медленнее, так как медь является катализатором разложения гидропероксидов, но влияние веществ на скорость окисления высокогидроочищенного ДТ остается прежним, за исключением смесей с хинолином и дифенилсульфидом. Это может быть связано как с различной адсорбцией веществ на поверхности металла, так и различной реакционной способностью данных соединений по отношению к гидропероксидам и активным радикалам.

### Заключение

Таким образом, нами установлено, что меркаптаны и сульфиды проявляют ингибирующее действие при окислении дизельных топлив. На-

против, карбоновые кислоты, в частности нонановая кислота, а также азотсодержащие гетероциклические соединения (хинолин) способствуют ускорению процесса окисления дизельных топлив. Алифатические спирты практически не влияют на термоокислительную стабильность дизельных топлив. Для повышения стабильности топлив к окислению наиболее целесообразно использовать замещенные фенолы, например крезолы.

Полученные результаты могут найти применение при разработке эффективных антиокислителей топлив с целью увеличения их стойкости при хранении.

### Список литературы

1. Гришин Д.Ф., Щепалов А.А., Зинин В.Д. Вестник Башкирского университета, раздел «Химия и химическая технология». 2010. Т. 15. № 1. С. 42–45.
2. Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту». Постановление Правительства РФ № 118 от 27.02.2008.
3. Магарил Е.Р., Магарил Р.З. Моторные топлива. М.: Изд-во КДУ, 2008. 86 с.
4. Зинин В.Д., Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. // Экология и промышленность России. 2011. № 11. С. 55–58.
5. Курамшин Э.М., Сайфулин Н.Р., Имашев У.Б. Термоокислительная стабильность дизельных топлив. М.: Химия, 2001. 231 с.
6. Бежан Д.И. Окисление и стабилизация дизельных топлив. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Уфимский госуд. нефтяной технический университет, 2002. 24 с.
7. Зинин В.Д., Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. Химия и технология топлив и масел. // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 6. С. 21–24.
8. Большаков Г.Ф. Исследование окисления реактивных топлив при повышенных температурах. М.: Гостоптехиздат, 1966. 215 с.
9. Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 376 с.
10. Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах / Сб. статей. М.: Гостоптехиздат, 1963. 783 с.

11. Моторные, реактивные и ракетные топлива / Под ред. К.К. Папок, Е.Г. Семенидо. М.: Гостоптехиздат, 1962. 741 с.
12. Большаков Г.Ф., Гулин Е.И., Торичнев Н.Н. Физико-химические основы применения моторных, реактивных и ракетных топлив. М.: Химия, 1965. 275 с.
13. Денисов Е.Т., Ковалев Г.И. Окисление и стабилизация реактивных топлив. М.: Химия, 1983. 272 с.

#### THE INFLUENCE OF HETEROATOMIC ORGANIC COMPOUNDS ON THERMO-OXIDATIVE PROPERTIES OF HIGH-PURITY HYDROTREATED DIESEL FUEL

*V.D. Zinin, A.B. Romanovskaya, N.D. Zinina, A.A. Shchepalov, D.F. Grishin*

The influence of heteroatomic organic compounds on thermo-oxidative properties of high-purity hydrotreated diesel fuel has been studied. Organosulphur compounds, such as sulfides and mercaptans in small concentrations, have been found to exert an inhibitory effect on the oxidation of diesel fuel. Carboxylic acids, as well as organonitrogen heterocyclic compounds accelerate the oxidation of diesel fuel. The additives on the basis of substituted phenols can be used to increase the storage life of ecologically pure diesel fuel with ultra-low sulfur content.

*Keywords:* hydrotreated diesel fuel, thermo-oxidative stability, organosulphur compounds, carboxylic acids, substituted phenols.