

З. А. Саблина

СОСТАВ
И ХИМИЧЕСКАЯ
СТАБИЛЬНОСТЬ
МОТОРНЫХ
ТОПЛИВ

З. А. САБЛИНА

СОСТАВ
И ХИМИЧЕСКАЯ
СТАБИЛЬНОСТЬ
МОТОРНЫХ
ТОПЛИВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
МОСКВА 1972

З. А. Саблина. Состав и химическая стабильность моторных топлив, изд. «Химия», 1972.

В книге содержатся данные о химическом составе углеводородных моторных топлив и химических изменениях, происходящих в топливах со времени их производства до сжигания в двигателе.

В первой главе кратко рассмотрен углеводородный состав товарных топлив и их компонентов, а также характеризуются неуглеводородные примеси; сопровождающие углеводороды топлив (сернистые; кислородные; азотистые соединения и металлы). Во второй главе содержится материал о химических изменениях топлив при хранении и в условиях топливной системы двигателей. В третьей главе обсуждаются некоторые вопросы химической стабилизации топлив в целях предупреждения этих изменений (в основном применение различных ингибирующих присадок).

Во второй части книги содержится вспомогательный материал — кратко рассмотрены наиболее употребительные методы определения химического состава топлив (четвертая глава); а также методы оценки склонности топлив к химическим изменениям (пятая глава).

Книга предназначена для широкого круга инженерно-технических работников; занятых производством, хранением; транспортированием и использованием углеводородных топлив в двигателях различного типа; а также для научных работников нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

В книге 73 таблицы, 83 рисунка, 573 библиографические ссылки.

*Посвящается
светлой памяти моего учителя
Сергея Николаевича Обрядчикова*

СО Д Е Р Ж А Н И Е

В в е д е н и е	5
---------------------------	---

Ч А С Т Ь П Е Р В А Я

СОСТАВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ И ИХ ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ХРАНЕНИИ И ПРИМЕНЕНИИ

Г л а в а 1. Химический состав моторных топлив	7
Углеродородный состав моторных топлив	7
Неуглеродородные соединения моторных топлив	26
<i>Литература</i>	52
Г л а в а 2. Химические изменения топлив при хранении и в топливной системе двигателей	57
Химические изменения топлив при хранении	57
Химические изменения топлив в топливной системе двигателей Некоторые закономерности окислительных превращений нефтя- ных фракций	103
<i>Литература</i>	137
Г л а в а 3. Химическая стабилизация моторных топлив	141
Общие принципы химической стабилизации	141
Химическая стабилизация бензинов	143
Химическая стабилизация реактивных и дизельных топлив	156
Стабилизация реактивных и дизельных топлив при высоких температурах	173
Композиции присадок к топливам. Присадки в очищенных топливах	187
<i>Литература</i>	191

Ч А С Т Ь В Т О Р А Я

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Г л а в а 4. Методы определения химического состава моторных топлив	195
Определение групп углеводородов в топливах	195
Химические методы определения групп углеводородов	196
Физико-химические методы определения групп углеводородов	206
Определение углеводородного состава товарных топлив	222
Определение углеводородных соединений в топливах	234
<i>Литература</i>	249
Г л а в а 5. Методы оценки химической стабильности моторных топлив	253
Оценка склонности топлив к изменениям при хранении	254
Оценка склонности топлив к изменениям в топливной системе двигателя	262
<i>Литература</i>	277
Д о п о л н и т е л ь н а я л и т е р а т у р а	279

ВВЕДЕНИЕ

Потребление углеводородных моторных топлив в наше время продолжает расти, поскольку равноценного горючего для двигателей пока не имеется. Расход моторных топлив (без мазутов) составляет примерно 63% всего потребления нефтепродуктов. Ежедневно в мире потребляется более 3,3 млн. *t* нефтепродуктов [1], следовательно, более 2,1 млн. *t* моторных топлив.

Потребность (в млн. *t*) зарубежных стран в топливах различного назначения видна из следующих данных [2, 3]:

	1965 г.	1966 г.	1975 г. (прогноз)
Бензины	327,4	341	582
Керосины и реактивные топлива	69,7	90	92
Дизельные и дистиллятные котельные топлива	274,4	300	465

Такой спрос можно удовлетворить только дальнейшим увеличением объема, углублением и химизацией переработки нефти. При этом химический состав моторных топлив становится все более разнообразным и сложным, в них появляются активные химические компоненты, и в результате их свойства существенно изменяются. В то же время непрерывно совершенствуются двигатели и возрастает их теплонапряженность. Так, температура топлива в системе некоторых современных и перспективных двигателей до попадания в камеру сгорания может достигать следующих величин [2, 4]: в дизельных быстроходных двигателях 170—185° С, в реактивных двигателях сверхзвуковой авиации 200—250° С.

Топлива под действием таких температур, а также активных металлов, влаги и других факторов не должны подвергаться значительным химическим изменениям. Чтобы предохранить топлива от этих изменений, требуется их специальная обработка — химическая стабилизация.

Вследствие огромной потребности в топливах и высокого расхода их в современных двигателях (расход топлива одним реактивным двигателем достигает более 7 *t*/ч [5]) некоторая часть топлив длительное время должна храниться на складах. Длительное хранение неизбежно также в районах, где затруднен регулярный подвоз.

В таких условиях еще труднее сохранять их первоначальные свойства до использования в двигателе. Эксплуатационные характеристики топлива могут значительно ухудшаться вследствие химических изменений во время хранения, что проявляется в топливной системе двигателя. При работе на недоброкачественном топливе в двигателе образуются отложения, детали скорее изнашиваются и срок его службы сокращается вплоть до аварийного выхода из строя.

Соответствующей химической стабилизацией топлив можно значительно увеличить долговечность двигателей, а также надежность и безаварийность их работы, что особенно необходимо в авиации.

Стабилизацию осуществляют двумя путями: удалением из топлива активных химических ингредиентов или переводом их в неактивные соединения; добавлением к топливу стабилизирующих присадок. Кроме того, очень важны правильное обращение с топливом, а также подбор соответствующих материалов для изготовления топливной аппаратуры.

*Состав моторных топлив
и их химические изменения при хранении
и применении*

Глава 1

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Моторные топлива, согласно принятым во всех странах классификациям, делятся на следующие основные типы: бензины для поршневых авиационных двигателей, бензины для автомобильных карбюраторных двигателей, топлива для реактивных двигателей, топлива для дизельных двигателей. Для карбюраторных двигателей (главным образом тракторных) применяют также керосины и лигроины. В последние годы гораздо шире стали применять специальные топлива для судовых и стационарных газотурбинных двигателей [6, 7].

УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Авиационные бензины компаундируют из бензинов прямой перегонки или каталитического крекинга с добавлением высокооктановых компонентов — изопарафиновых и алкилароматических углеводородов. В состав авиационных бензинов могут также входить бензины гидрогенизации, различных видов каталитического риформинга, изомеризации и других каталитических процессов переработки нефтяного сырья.

Поэтому в авиационные бензины входят углеводороды трех основных химических групп: парафиновые, в том числе значительная доля изопарафиновых, нафтеновые и ароматические. Непредельные углеводороды содержатся в незначительном количестве, причем отсутствуют наиболее реакционноспособные из них — диолефиновые, ароматические с непредельными боковыми цепями. Содержание непредельных углеводородов в авиационных бензинах регулируется требованиями стандартов. Так, по отечественным стандартам (ГОСТ 1012—54 и 5760—51) иодное число бензинов не должно превышать 6—12 г I₂/100 г, что соответствует содержанию непредельных углеводородов примерно 3—6 вес. %*. В зарубежных, например американских, стандартах этот показатель для бензинов не нормируется.

Для получения авиационных бензинов используются бензины

* Для некоторых сортов бензина наблюдается тенденция к снижению норм на содержание непредельных углеводородов.

прямой перегонки из нефтей нафтенового основания, а не из парафинистых, так как в них содержатся низкооктановые парафиновые углеводороды нормального строения [8]. Сведения об углеводородном составе бензинов прямой перегонки из различных нефтей можно найти в монографиях [9—11] и справочниках [12, 13]. Примерный групповой углеводородный состав товарных авиационных бензинов и их компонентов приведен в табл. 1.

Парафиновые углеводороды прямогонных бензинов представлены как углеводородами нормального строения, так и сильно развет-

Таблица 1. Примерный углеводородный состав * товарных авиационных бензинов и их компонентов

Бензин	Содержание групп углеводородов, %				Литературный источник
	ароматических	парафиновых	нафтеновых	непредельных	
Товарный					
Б-70	13	46	41	—	[14]
Б-95/130 (бакинский) . . .	2	40	58	—	[14]
Б-91/115	23	61	13	3	[15]
Б-95/130	20	65	13	2	[15]
Б-100/130	15	80	3	2	[15]
Прямой перегонки для компаундирования					
№ 1	6	50	44	—	[16]
№ 2	13	46	41	—	[16]
№ 3	14	31	55	—	[16]
бензина Б-91/115 из нефтей нафтеновых	4	41	55	—	[15]
парафинистых	3	62	35	—	[15]
украинской (н. к. — —150° С)	10	46	44	—	[17]
западно-украинской (н. к. —150° С)	17	50	33	—	[17]
Каталитического крекинга газойля нефти					
эмбенской	31	47	21	1	[15]
бакинской	35	21	42	2	[15]
артемо-малгобекской парафинистой	35	29	33	3	[15]
парафинистой	25	67	4	4	[15]
керосина термического крекинга	35	48	19	3	[18]
для получения бензина					
Б-115/145	60	33	7	—	[19]
Б-100/130	38	44	16	2	[19]
Б-95/130	37	51	10	2	[19]
Куйбышевского НПЗ	35	60		5	[12]
Уфимского НПЗ	37	58		5	[12]
Орского НПЗ	35	64		1	[12]

* Большинство исследований проводили при помощи сульфирования, анилинового метода, определения иодного числа (с предварительной разгонкой на узкие фракции), а также жидкостной и газо-жидкостной хроматографии.

вленными (в том числе с тремя-четырьмя боковыми цепями). Однако преобладают изомеры с одним разветвлением [20]. Относительное содержание (в %) нормальных и изопарафиновых углеводородов в некоторых бензинах прямой перегонки показано ниже:

	Углеводороды	
	нормального строения	изоэстроения
Бензин из нефти		
бакинской [11]	16	23
грозненской [11]	38	28
майкопской [11]	36	17
озексуатской [22]	36	18
украинской [17]		
первого типа	33	20
второго типа	19	43
западно-украинской [17]	12	41
западно-узбекистанской [22, 23]	23	35

Изопарафиновые углеводороды добавляют в авиационные бензины в виде алкилатов или изооктана [21].

Нафтеновые углеводороды представлены пяти- и шестичленными, причем первые преобладают в парафинистых бензинах, а последние — в бензинах, богатых нафтенами.

Количество нафтеновых углеводородов в бензинах прямой перегонки составляет 25—75%. Ниже приведены данные об относительном содержании шестичленных нафтенов (в % от общего содержания нафтенов) в различных фракциях бензинов прямой перегонки:

	60—95° С	95—122° С	122—150° С
Бензин из нефти			
балахано-сабунчинской [11]	53	65	55
доссорской [11]	—	38	56
грозненской [11]			
беспарафинистой	45	64	51
парафинистой	30	39	27
стерлитамакской [11]	30	44	56
озексуатской [22]		82	
бибизйбатской [8]	—	55	33
сураханской [8]	50	60	56
украинской [17]			
первого типа		40	
второго типа		65	
западно-украинской [17]		50	
западно-узбекистанской [23]		87	—

Ароматические углеводороды бензинов представляют собой различные гомологи бензола. Содержание самого бензола невелико и составляет в типичных бензинах прямой перегонки от десятых

долей процента до 2—2,5%, а толуола — от 0,5 до 5% и более. В бензинах из нефтяных нефтей ароматических углеводородов содержится меньше, чем в парафинистых бензинах; меньшее содержание ароматических особенно характерно для бензинов, полученных из нефтяных нефтей, богатых изопарафинами (например, для бензина тяжелой малгобекской нефти). В качестве ароматических компонентов в авиационные бензины добавляют главным образом толуол, этилбензол, изопропилбензол и бутилбензолы [21].

Современными методами анализа топлив: точной ректификацией, хроматографией, каталитическим гидрированием, спектральным анализом и др. [9, 24, 25] можно более успешно исследовать и индивидуальный углеводородный состав бензинов [12, 25]. На выделение прежними методами из бензина 70 углеводородов потребовалось 20 лет работы целой лаборатории [26].

За последние 10—12 лет в бензинах идентифицированы новые углеводороды, например бициклические нафтенy. Во фракции 125—150° С нефтяной малосернистой нефти идентифицировано 18 бициклических углеводородов C₈ — C₉ [27], а во фракции 70—180° С другой нефтяной нефти (балаханской) — 20 бициклических углеводородов C₈—C₉ преимущественно с мостиковыми связями [28].

При исследовании индивидуального состава бензинов (40—102° С) из семи нефтей показано, что соотношение индивидуальных углеводородов в пределах каждой узкой группы их приблизительно одинаково [20]:

Толуол (на сумму алкилбензолов)	0,20—0,38
Циклогексан (на сумму алкилциклогексанов)	0,67—0,79
Метилпентаны (на сумму алкилциклопентанов)	0,84—0,90

Эта закономерность, возможно, является общей для всех нефтей. Сведения об основных углеводородах, идентифицированных в бензинах прямой перегонки и каталитического крекинга, можно найти в работах [8—11, 21—23, 26].

Состав авиационных бензинов и их компонентов, полученных в результате направленных каталитических процессов, менее разнообразен, в них содержатся узкие группы углеводородов одного класса или даже один основной углеводород, что и является целью этих процессов.

Следовательно, в авиационных бензинах почти не содержится малостабильных, склонных к самопроизвольному быстрому окислению или другим химическим изменениям углеводородов. Однако, как показано ниже, углеводороды бензинов, достаточно устойчивые в чистом виде, в присутствии инициаторов в определенных условиях могут претерпевать значительные изменения, приводящие к ухудшению свойств товарного бензина.

Автомобильные бензины. Углеводородный состав автомобильных бензинов более разнообразен, чем бензинов авиационных, поскольку температура конца их кипения выше и, что самое главное, в них содержится значительное количество продуктов крекинга или ри-

форминга. Товарные автомобильные бензины компаундируют из фракций, выкипающих до 180—200° С, прямой перегонки парафинистых нефтей, дистиллятов термического крекинга (газойлей и мазутов), дистиллятов каталитического крекинга (главным образом одноступенчатого), бензинов термического и каталитического риформинга, газового бензина, продуктов переработки газов (полимербензина) и т. д. Углеводородный состав товарных бензинов весьма непостоянен, так как зависит от соотношения в них вышеперечисленных компонентов [13, 29, 30].

Состав автомобильных бензинов стандартами не нормируется, но косвенно он регулируется требованиями, предъявляемыми к их октановому числу, фракционному составу и химической стабильности.

Кроме углеводородов основных групп, содержащихся в авиационных бензинах и рассмотренных выше, в автомобильных бензинах имеется значительное количество (иногда до 50%) непредельных углеводородов различного строения. Наряду с этим в них содержатся сравнительно более высококипящие ароматические, нафтенные и парафиновые углеводороды. Соотношение углеводородов основных химических групп также значительно отличается от соотношения их в авиационных бензинах и обусловлено главным образом долей продуктов крекинга и риформинга, вовлеченных в бензин.

Сведения о содержании групп углеводородов в бензинах прямой перегонки, компонентах автомобильных бензинов имеются в работах [10—12, 29, 31, 32]. В табл. 2 приведен примерный углеводородный состав товарных автомобильных бензинов и их основных компонентов, получаемых вторичными процессами переработки нефти.

Такие компоненты автомобильных бензинов, как бензины прямой перегонки, термического и каталитического крекинга, содержат сравнительно немного ароматических углеводородов; их больше в бензинах каталитического крекинга (15—20%). В отличие от бензинов крекинга бензины каталитического риформинга богаты ароматическими углеводородами (50%). Соотношение парафиновых и нафтенных углеводородов в бензинах зависит в основном от характера исходного сырья. Бензины каталитического крекинга содержат значительное количество парафиновых углеводородов, преимущественно умеренно разветвленных.

Углеводородный состав бензинов каталитических процессов во многом зависит от свойств катализатора, соотношения катализатора и сырья, степени отработанности катализатора и поэтому может колебаться в значительных пределах. По мере снижения активности катализатора различия в углеводородном составе бензинов каталитического и термического крекинга стираются [10].

Углеводородный состав товарных автомобильных бензинов зависит от того, из каких компонентов они получены. Относительная доля этих компонентов в автомобильных бензинах изменяется с развитием промышленности. Так, термический крекинг непрерывно вытесняется более прогрессивными технологическими процессами,

**Таблица 2. Содержание углеводов основных групп
в товарных автомобильных бензинах и их компонентах**

Бензин	Содержание групп углеводов*, %				Литературный источник
	ароматических	парафиновых	нафтеновых	непредельных	
A-72					
Новокуйбышевского НПЗ	8	72		20	[33]
	6	64		30	[33]
Ново-Уфимского НПЗ.	6	73		21	[33]
	9	63		28	[33]
Омского НПЗ	13	74		13	[33]
Термического крекинга					
газойля	9	46	15	30	[14]
солярового дистиллята	10	40	9	41	[14]
мазута	6	41	8	45	[14]
Термического риформинга	10	40	15	35	[10]
Каталитического крекинга (одноступенчатого)					
тяжелого сырья (к. к. 206° С)	24	43	11	22	[15]
вакуумного дистиллята (к. к. 195° С)	18	18		64	[35]
керосина термического крекинга	21	26	36	17	[36]
газойля	15	44	23	13	[10]
к. к. 215° С	12	37		51	[19]
к. к. 222° С	14	51		35	[19]
к. к. 213° С	27	57		16	[19]
Каталитического риформинга					
к. к. 183° С	43	48	8	1	[37]
к. к. 170° С	41	49	8	2	[37]
к. к. 195° С	69	30		1	[33]
к. к. 178° С	40	59		1	[33]
Платформинга из сырья					
парафинового	50	49		1	[39]
нафтенового	53	45		2	[39]
Каталитической полимеризации газов (полимербензин)					
№ 1	6	15	10	69	[10]
№ 2	—	6		94	[38]

* Большинство исследований проводили, используя сульфирование, анилиновый метод, определение иодного числа (с предварительной разгонкой на узкие фракции), газо-жидкостную хроматографию.

которые в ближайшие годы должны приобрести доминирующее значение, что отразится и на углеводородном составе бензинов. Однако здесь рассматриваются бензины термического крекинга, поскольку их состав и свойства наименее благоприятны.

Как можно судить по рассмотренным данным, содержание ароматических углеводородов во всех товарных автомобильных бензинах (кроме бензинов каталитического риформинга) невысоко, исключая те случаи, когда в бензин специально добавляют ароматические компоненты.

Наибольший интерес с точки зрения склонности бензинов к химическим изменениям представляют содержащиеся в них непредельные углеводороды. Количество их даже в товарных автомобильных бензинах, представляющих собой смеси с бензинами прямой перегонки, достигает 30—50%. В основном непредельные углеводороды автомобильных бензинов представлены моноолефинами нормального и разветвленного строения; значительно в некоторых бензинах и содержание циклоолефинов с пяти- и шестичленными кольцами. В различных бензинах крекинга, особенно в высших их фракциях, присутствуют весьма реакционноспособные ароматические углеводороды с двойной связью в боковой цепи, которые входят и в товарные бензины. Еще более активные углеводороды — диеновые с сопряженной двойной связью содержатся в бензинах в меньших количествах. Содержание (в %) непредельных углеводородов различного строения в бензинах термического и каталитического крекинга иллюстрируется следующими данными:

	Бензин термического крекинга		Бензин каталитического крекинга [31]
	№ 1 [34]	№ 2 [41]	
Всех непредельных	44	—	12
Алициклических	55	33	44
Нафтеновых			
пятичленных	27	37	36
шестичленных			
Ароматических	3	30	5

Содержание (в %) непредельных углеводородов различного строения в узких фракциях бензина термического крекинга (пресс-дистилляте) приведено ниже [42] (на сумму непредельных):

	60— 95° С	95— 122° С	122— 150° С	150— 175° С	175— 200° С	> 200° С
Всех непредельных (на фракцию)	45	37	35	32	26	21
Олефиновых	78	71	59	21	12	25
Циклоолефиновых	16	23	25	59	56	33
Диеновых	6	6	6	5	4	5
Ароматических с двойной связью в боковой цепи	0	0	10	15	28	37

По классическим представлениям, наличие углеводородов с сопряженными двойными связями характерно главным образом для продуктов высокотемпературных процессов — парофазного крекинга,

пиролиза, а в обычных бензинах крекинга они встречаются как редкая примесь [8], их количество не превышает 0,1%. Однако в современных автомобильных бензинах обнаруживают более 1% диеновых углеводородов, причем не только в первых, но и в вышекипящих фракциях.

При определении диеновых углеводородов в ряде товарных бензинов оказалось, что все эти бензины содержат соединения, реагирующие с малеиновым ангидридом. Возможно, кроме диенов в реакции участвуют некоторые другие особенно реакционноспособные углеводороды [18] или сернистые соединения. По значению малеинового числа можно приблизительно рассчитать содержание реакционноспособных углеводородов в бензине, которое составляет около 0,5—1,75%. В бензинах прямой перегонки таких углеводородов не содержится.

Из индивидуальных углеводородов с двумя сопряженными связями в автомобильных бензинах и их компонентах установлено наличие циклопентадиена, изопрена, пиперидина и бутадиена; кроме того, по косвенным признакам — метилпентадиенов, циклогексадиенов, метилциклогексадиенов, гептадиенов и диметилгексадиенов [10].

Таким образом, автомобильные бензины по углеводородному составу являются продуктами химически неустойчивыми, склонными к быстрым изменениям, в них содержатся и весьма активные углеводороды, служащие инициаторами химических реакций, и достаточное количество соединений (20—40% непредельных углеводородов), способных подвергаться воздействию этих инициаторов.

Реактивные топлива. Топлива для реактивной авиации производят в основном из керосиновых фракций прямой перегонки, но в некоторых из них содержатся также фракции, выкипающие при более низких или более высоких температурах (бензино-лигроиновые, газойлевые). Для производства отечественных реактивных топлив служат как бакинские нефти, так и нефти восточных и других новых районов. Дополнительным источником реактивных топлив могут являться и продукты вторичных процессов переработки нефти — бензины и керосины, а также газойли каталитического крекинга [43]. Новые, более высококачественные, так называемые высокоэнергетические реактивные топлива могут быть получены из продуктов более совершенных процессов переработки нефти — гидрокрекинга, каталитической дегидрогенизации, изомеризации и др. Эти топлива имеют более узкий и однородный углеводородный состав, чем топлива массовых сортов, получаемые на основе обычных технологических процессов переработки нефти.

Углеводородный состав товарных реактивных топлив как в СССР, так и за рубежом регулируется стандартами, которые ограничивают содержание ароматических и непредельных углеводородов. Естественно, что углеводородный состав реактивных топлив определяется также требованиями, предъявляемыми к основным энергетическим свойствам топлива как горючего (теплоте сгорания, плотности) и прочим эксплуатационным свойствам (температуре

кристаллизации, вязкости и т. д.). Требования этих стандартов приведены ниже:

Топливо	Содержание углеводов		
	непредельных, г/100 г	аромати- ческих, вес. %	
T-2, TC-1	3,5	22	ГОСТ 10227—62
T-1	2,0	25	»
T-5	3,0	22	ГОСТ 9145—59
T-7	0,5	22	ГОСТ 12308—66
T-6	1,0	10	»
PT	0,5	18,5	ГОСТ 16564—71
JP-4, JP-5	5,0	25*	MIL-T-5624G (США)
			DERD-2486 (Англия)
JP-6	5*	25*	MIL-J-25656B (США)
JP-8	5,0	25	MIL-T-83133 (США)
Jet-A, Jet-A-1	—	20*	ASTMD-1655-68 (США)
Jet-B	5*	220*	»

* В объемн. %

Товарные авиационные керосины почти на 90% состоят из фракций нефти, выкипающих выше 150—175° С, и в некоторых из них содержится более 10% высокомолекулярных углеводов, в том числе с температурой кипения выше 250° С, а топлива Т-5 и Т-6 почти целиком состоят из углеводов с пределами выкипания 200—320° С. Поэтому в реактивных топливах некоторых сортов в отличие от бензинов могут содержаться углеводороды сложного строения: бициклические, в том числе с конденсированными кольцами, моноциклические с длинными боковыми цепями, нафтеноароматические, а также небольшое количество трициклических углеводов нафтенового и ароматического ряда. Определение групп углеводов в таких топливах сопряжено со значительными трудностями и, кроме того, дает очень приблизительное представление о составе топлив, поскольку углеводороды сложного строения не имеют свойств, характерных для определенной химической группы, например парафиновых или ароматических, а наделены свойствами, присущими как тем, так и другим углеводородам. В связи с этим углеводородный состав керосино-газойлевых топлив характеризуют не только содержанием отдельных групп углеводов, но и структурным составом, позволяющим представить соотношение циклов и парафиновых цепей в средней молекуле топлива, а также относительное содержание ароматических и нафтеновых колец.

Углеводородный состав керосинов из отечественных нефтей достаточно изучен еще 30—40 лет назад доступными в то время химическими и физическими методами [8, 10, 11], поскольку керосин представлял тогда значительный интерес как горючее для дизельных двигателей, тракторов и осветительных приборов. С развитием реактивной авиации керосин получил второе рождение, а углубленное исследование его состава и свойств возобновилось теперь уже на основе более совершенных и точных методов анализа [44, 45].

В этих работах можно найти и подробные сведения об углеводородном составе керосинов прямой перегонки различных нефтей.

Керосиновые фракции большинства нефтей содержат 15—30% ароматических углеводородов; исключение составляют лишь некоторые нефти, из которых получают керосины с очень высоким (пермская нефть) или более низким (например, эмбенские нефти) содержанием ароматических углеводородов. В керосиновых фракциях парафинистых нефтей и нефтей смешанного основания преобладают парафиновые углеводороды, а в керосинах из нефтяных нефтей — нафтеновые.

Соотношение нормальных парафиновых углеводородов, выделяемых при помощи реакции с карбамидом, и не реагирующих с ним изопарафиновых и нафтеновых углеводородов в керосинах прямой перегонки значительно различается в зависимости от типа исходной нефти. Так, в керосиновой фракции из карачухурской нефти изопарафины составляют 82% от всех парафиновых углеводородов, из туймазинской — 60%, а из сураханской — 100% [46].

Непредельные углеводороды (алифатические) в керосиновых фракциях прямой перегонки практически отсутствуют и могут попадать

Таблица 3. Примерное содержание групп углеводородов в реактивных топливах

Топливо	Пределы выкипания, °С	Содержание групп углеводородов, %				Литературный источник
		ароматических	парафиновых	нафтеновых	олефиновых	
ТС-1	150—250	16	59	24	1	[47]
	150—250	15	62	22	1	[47]
Т-2	60—280	15	66	19	—	[47]
	60—280	12	59	29	—	[47]
Т-1	155—271	19	42	38	1	[48]
	150—280	14	51	35	0,5	[47]
	150—280	16	32	42	0,5	[47]
Т-5	195—315	19	23	58	0,5	[47]
Т-7	139—229	15	85		Отсутствуют	Данные автора
Т-6	220*—317	6	94		То же	То же
С компонентами термического крекинга	70—286	15	42	31	12	[48]
АТК (авиационный керосин, Англия)	—	15	51	34	0,5	[47]
JP-4 (США)	—	15	57	28	0,5	[47]

* Температура выкипания 10% топлива.

в них, по-видимому, только вследствие частичного разложения природных углеводородов керосина в результате вторичных процессов. Ароматические углеводороды с неопределенной боковой цепью обнаружены в некоторых керосинах прямой перегонки (например, грозненской беспарафиновой нефти), хотя и в очень малых количествах [11].

Керосиновые фракции продуктов вторичных процессов переработки нефти могут представлять интерес как дополнительный источник получения реактивных топлив. Они отличаются от керосинов прямой перегонки прежде всего наличием значительного количества непредельных углеводородов (15—35%). По количеству ароматических углеводородов керосины крекинга мало отличаются от прямогонных. Соотношение парафиновых и нафтеновых углеводородов в них, так же как и в керосинах прямой перегонки, определяется в основном природой исходного сырья.

При необходимости использовать крекинг-продукты для получения реактивных топлив в керосины прямой перегонки можно вовлекать не только керосиновые фракции вторичных процессов, но и бензино-лигроиновые. В этом случае количество и характер непредельных углеводородов в товарном топливе зависит от состава добавляемых фракций.

В утяжеленные реактивные топлива входят газойлевые фракции прямой перегонки малопарафинистых нефтей. При использовании для производства таких топлив парафинистых нефтей их необходимо дополнительно депарафинировать, чтобы исключить высокозаствывающие углеводороды, составляющие газойлевые фракции. В качестве резервных компонентов утяжеленных топлив можно также использовать газойли каталитического крекинга (состав газойлевых фракций рассмотрен ниже). Содержание групп углеводородов в товарных реактивных топливах можно видеть в данных табл. 3.

Бициклические углеводороды — нафтеновые и, особенно, ароматические являются существенной составной частью керосинов каталитического крекинга и некоторых топлив прямой перегонки (главным образом нафтенового основания); они находятся во фракциях, выкипающих выше 200° С; в частности, во фракциях выше 250° С их содержится 18—22%. Сведения о содержании (в %) бициклических углеводородов во фракциях реактивных топлив приведены ниже [48] *:

	Ароматические		Нафтеновые	
	200— 250° С	250— 300° С	200— 250° С	250— 300° С
Топливо прямой перегонки				
керосин				
баклинский	2	22	7	22
грозненский	2	7	0	0
газойль из туймазинской				
нефти	1	3	0	0
Керосин каталитического				
крекинга	24	21	1	18

* Во фракциях до 200° С бициклические углеводороды отсутствуют.

Именно бициклические ароматические углеводороды (а еще более — трициклические) являются, как полагают современные исследователи [49, 50], нежелательными компонентами реактивных топлив, потому что отрицательно влияют на их нагарообразующие свойства и стабильность. В связи с этим предложено ввести ограничения на содержание бициклических углеводородов в топливах, установив допустимое их количество не более 2—3% [49].*

На рис. 1 показаны хроматограммы топлива Т-5 и легкого газойля каталитического крекинга (предварительно очищенных от смолистых

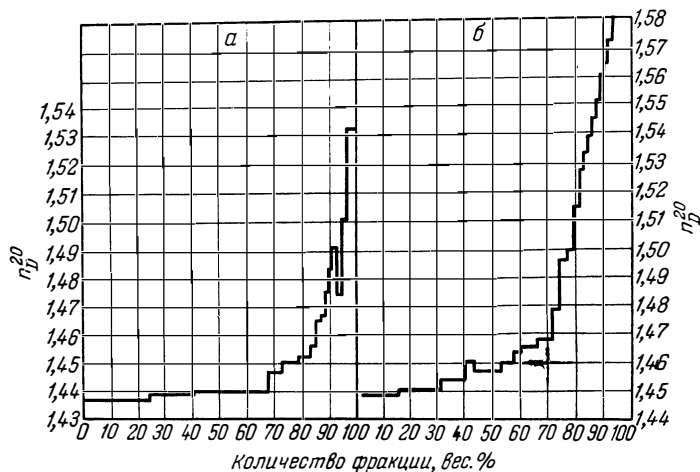


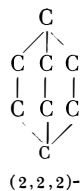
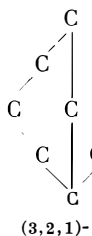
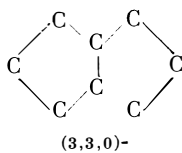
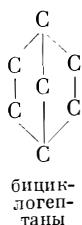
Рис. 1. Хроматограммы топлива Т-5 и легкого газойля каталитического крекинга (разделение на силикагеле):
а — топливо Т-5; б — газойль каталитического крекинга.

соединений), по которым можно установить наличие в этих топливах 5—12% бициклических ароматических углеводородов (последние фракции фильтра).

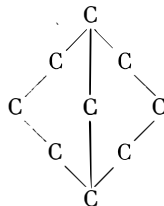
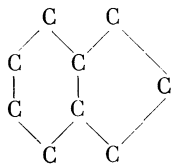
Среди бициклических ароматических углеводородов преобладают производные нафталина; алкилдифенилы содержатся в значительно меньшем количестве. По мере повышения молекулярного веса фракций возрастает число смешанных углеводородов, в которых нафталиновые кольца конденсированы с циклопарафиновыми (моно- или бициклическими) [20]. Из бициклических нафтенов в нефти в значи-

* В ГОСТ 16564—71 на топливо РТ содержание бициклических углеводородов ограничено 1%.

тельных количествах могут, как полагают, содержаться углеводороды следующей структуры [20]:



бициклооктаны



бициклононаны

В керосиновых фракциях ряда нефтей (ромашкинской, бакинской) установлено наличие трициклического нафтенового углеводорода адамантана — трицикло[3,3,1^{3,7}]декана [51, 52].

Значительный интерес с точки зрения химической стабильности реактивных топлив представляет также более подробное изучение непредельных углеводородов, содержащихся не только в компонентах резервных сортов топлив, но и в небольших количествах в высокомолекулярных фракциях топлив прямой перегонки. (На наличие таких углеводородов в некоторых керосинах прямой перегонки уже указывалось выше [11]). В топливе Т-5 (см. хроматограмму на рис. 1) содержание непредельных углеводородов с ароматическим ядром составляет ~1,25% на одну двойную связь, причем 0,95% из них приходится на долю бициклических углеводородов; относительное содержание (в %) узких групп непредельных углеводородов (на сумму всех непредельных) составляет во фракция хроматографии этого топлива:

Неароматические	31
Ароматические		
моноциклические	15
бициклические	54

В крекинг-компонентах реактивных топлив наличие непредельных углеводородов с ароматическим ядром и их строение установлены по результатам исследования продуктов окисления, образовавшихся в естественных условиях хранения топлива [53]. Они найдены также в продуктах термического крекинга бакинских нефтей [54] и в некоторых лигроинах и керосинах ненефтяного происхождения [55—57]. Так, в бакинском керосине термического

крекинга установлено до 30% (от суммы непредельных) ароматических углеводородов с непредельной связью в боковой цепи (фенилалкенов) [41].

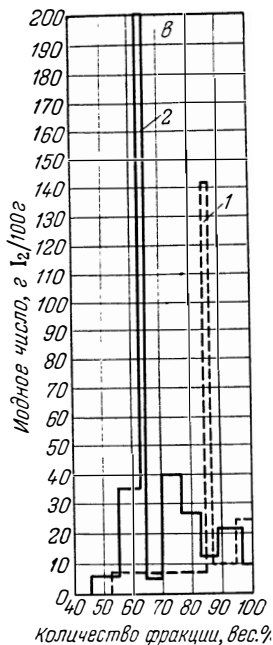
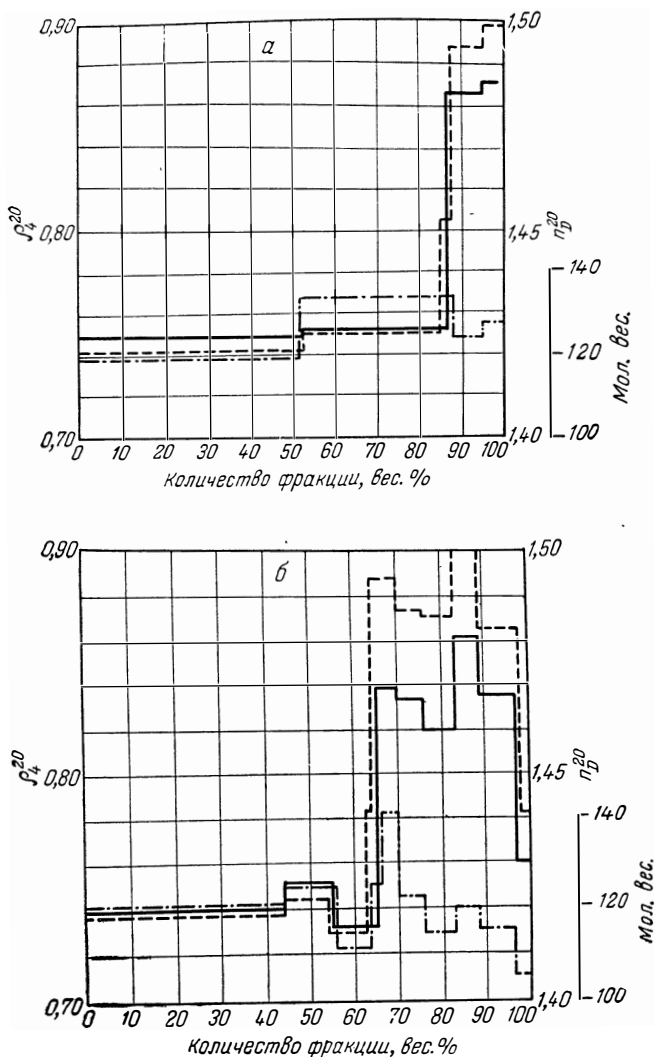


Рис.2. Хроматограммы топлива, содержащего компоненты крекинга (разделение на силикагеле):

a — образец топлива из сернистых нефтей с компонентом термического крекинга; *б* — образец топлива из сернистых нефтей с компонентом термического крекинга, подвергнутому каталитической очистке; — — — — — n_D^{20} ; - - - - - n_D^{20} ; — — — — — мол. вес; *в* — распределение непредельных углеводородов; 1 — топливо из сернистых нефтей; 2 — топливо с каталитической очисткой крекинг-компонента.

Распределение непредельных углеводородов в реактивных топливах, содержащих продукты крекинга, можно видеть по хроматограммам, приведенным на рис. 2, непредельные углеводороды ароматического характера составляют 33—51% на сумму всех непредельных.

Характеристика концентратов неароматических непредельных углеводородов, выделенных при хроматографии из топлив, содержащих компоненты крекинга, приведена ниже (по данным автора и Т. П. Сакодынской):

	Из сернистых нефтей	Из малосернистых нефтей
Пределы выкипания, °С	50—260	90—229
Молекулярный вес	134	121
Иодное число, $g I_2/100 g$	142	202
n_D^{20}	1,4530	1,4430
Содержание непредельных углеводородов, %	75,2	95,4
Элементарный состав, %		
С	86,0	85,6
Н	13,6	13,6
Средняя формула	$C_{10,3}H_{19,6}$	$C_{9,3}H_{17,7}$

Концентраты непредельных углеводородов были выделены также при помощи уксуснокислой ртути по методике, предложенной в свое время для крекинг-бензинов [11] и несколько измененной автором. Характеристика этих концентратов приведена ниже (по данным автора и Т. П. Сакодынской):

	Из сернистых нефтей	Из малосернистых нефтей
Пределы выкипания, °С	123—144	130—143
Молекулярный вес	132	112
n_D^{20}	0,7852	0,7535
Иодное число, $g I_2/100 g$	160,3	221,2
n_D^{20}	1,4423	1,4258
Содержание непредельных углеводородов, %	83	97
Элементарный состав, %		
С	86,3	85,7
Н	13,8	14,1
Средняя формула	$C_{9,5}H_{18,2}$	$C_{8,0}H_{15,8}$

С уксуснокислой ртутью реагирует только часть непредельных углеводородов топлив, по данным анализа — неароматических; как показано при исследовании смесей углеводородов C_6 — C_{10} [58], ацетатом ртути извлекаются практически чистые нормальные олефины. При определении инфракрасных спектров поглощения * концентратов непредельных углеводородов, выделенных хроматографией (неароматических) и химическим путем, были найдены одинаковые структурные группы:



Индивидуальные углеводороды лигроино-керосиновых фракций изучены менее полно, чем углеводороды бензинов, однако наличие основных представителей групп углеводородов, главным образом ароматических, установлено в продуктах, полученных из различных нефтей. Сведения об индивидуальном углеводородном составе лигроиновых и керосиновых фракций нефти приведены в работах [4, 9—11, 27, 28, 35, 56, 61—63].

Топлива, предназначенные для сверхзвуковой реактивной авиации, имеют более узкий углеводородный состав, чем реактивные топлива массовых сортов. Так, утяжеленные топлива (типа американского IP-X) не содержат ни бензино-лигроиновых фракций, ни

* Анализ проведен К. И. Зиминной с сотр.

ненасыщенных углеводородов и состоят главным образом из циклических (нафтенных) углеводородов.

Имеются топлива, целиком состоящие из нафтенных углеводородов — бициклических или гомологов циклогексана. Таким топливом могут служить индивидуальные нафтенные углеводороды — декалины или диэтилциклогексаны, а также смесь различных бициклических нафтенных углеводородов [4, 59]. Рекомендуются бициклические нафтенные углеводороды с неконденсированными ядрами, а из конденсированных — пинен [45] и как компоненты — трициклические нафтены — гомологи адамантана [60].

Высококачественным топливом для реактивных двигателей может также служить циклический нафтен — циклододекан $C_{12}H_{24}$, получаемый тримеризацией бутадиена с последующим гидрированием тримера [45].

Из всего вышеизложенного следует, что реактивные топлива подвержены в определенных условиях значительным химическим изменениям, поскольку в них содержатся высокомолекулярные углеводороды разнообразного строения, в том числе и ненасыщенные.

В обычных условиях хранения углеводороды реактивных топлив должны быть достаточно стабильны. Необходимо иметь в виду также, что реактивные топлива предназначены для двигателей, работающих при особенно напряженных режимах, а требования к устойчивости топлив для авиации являются наиболее жесткими.

Дизельные топлива. Топлива для быстроходных дизельных двигателей производят главным образом из газойлевых фракций прямой перегонки малосернистых и сернистых нефтей с частичным вовлечением керосинов. Однако газойлевые фракции прямой перегонки неполностью удовлетворяют потребности в дизельных топливах, поэтому приходится еще больше расширять их фракционный состав [30]. Резервным компонентом дизельных топлив могут служить керосино-газойлевые фракции вторичных процессов переработки нефти — термического крекинга, коксования и, особенно, каталитического крекинга. За рубежом эти фракции широко используют при производстве товарных топлив. Состав отечественных топлив для быстроходных дизельных двигателей более строго ограничен, чем, например, топлив американских. Из сернистых нефтей получают также топливо высокого качества, каталитически очищая дистилляты водородом до 0,5% серы; выработка таких топлив в 1966 г. составила ~60% от всех дизельных топлив, а в 1970 г. ~80% [30].

Топлива для стационарных тихоходных дизельных двигателей и двигателей со средней скоростью вращения низкосортны и представляют собой более тяжелые дистилляты (соляровые фракции) или смеси их с остаточными продуктами. В них добавляют и продукты термического крекинга.

В товарных дизельных топливах могут содержаться разнообразные углеводороды, кипящие в пределах 170—350° С, в зимних топливах содержатся и нижекипящие углеводороды. Отечественными

стандартами ограничено только содержание непредельных углеводородов в дизельных топливах из сернистых нефтей: для топлив Л, З и С иодное число допускается не более 6 г I₂/100 г топлива (ГОСТ 305—62). В остальном углеводородный состав топлив определяется требованиями к основным физико-химическим и эксплуатационным показателям качества топлив (температуре кристаллизации, цетановому числу и др.).

Углеводородный состав керосиновых фракций, которые входят в дизельные топлива, рассмотрен выше при обсуждении состава реактивных топлив. Сведения об углеводородном составе газойлевых фракций прямой перегонки и крекинга, а также товарных дизельных топлив и их типичных компонентов имеются в работах [10—12, 40, 61—66].

Товарные дизельные топлива, полученные прямой перегонкой из малосернистых нефтей, характеризуются содержанием 20—40% ароматических углеводородов в соответствии с типом исходной нефти и пределами выкипания топлива [64]. Примерное содержание групп углеводородов в керосино-газойлевых фракциях крекинга (термического и каталитического), а также в дизельных топливах, полученных из сернистых нефтей с применением гидроочистки, можно видеть из данных табл. 4.

Таблица 4. Групповой углеводородный состав компонентов дизельных топлив и товарных топлив гидроочистки

Продукт	Пределы выкипания, °С	Содержание групп углеводородов, %				Литературный источник
		ароматических	парафиновых	нафтеновых	непредельных	
Газойль каталитического * крекинга нефти						
парафинистой	242—282	33	53	11	3	[40]
ароматизированной	252—323	43	47	6	4	[40]
фракции 320—450°С ромашкинской	192—380	66	16	6	12	[65]
Керосино-газойлевая * фракция прямой перегонки нефти						
туймазинской	200—400	33	38	24	5	[65]
ромашкинской	200—350	38	40	19	3	[65]
Дизельное топливо гидроочистки **						
Рязанского НПЗ	249—356	23 ***	77		Отсутствуют	[66]
Люберецкого НПЗ	219—356	27 ***	73		То же	[66]

* Фракция н. к. — 90%.

** Фракция 10 — 96%.

*** К ароматическим углеводородам отнесены также сера и смолы.

Газойлевые фракции богаты моно- и полициклическими углеводородами — ароматическими, нафтеновыми и нафтено-ароматическими. В некоторых газойлях каталитического крекинга почти все циклические структуры являются ароматическими.

В дизельных фракциях каталитического крекинга больше ароматических углеводородов, чем во фракциях прямой перегонки (соответственно 60—70% и 25—35%). Содержание углерода в циклических структурах составляет 35—50%, в том числе в ароматических 25—40%. Ароматические углеводороды дизельных фракций состоят из моно- и бициклических углеводородов (табл. 5).

Таблица 5. Характеристика ароматических углеводородов дизельных фракций

Фракции	Пределы выкипания, °С	Средняя формула *	Гомологический ряд	Литературный источник
Прямой перегонки нефти грозненской беспарафинистой	300—350	$C_{13,61}H_{19,51}^{**}$	$C_nH_{2n-7,8}$	[41]
	350—400	$C_{16,77}H_{27,58}$	$C_nH_{2n-9,8}$	[41]
ромашкинской	300—350	$C_{14,8}H_{19,7}^{**}$	$C_nH_{2n-9,9}$	[65]
туймазинской	200—400	.	.	.
моноциклические		$C_{17}H_{27,21}$	$C_nH_{2n-6,8}$	[65]
бициклические		$C_{15,8}H_{22}$	$C_nH_{2n-9,6}$	[65]
Соляровая бакинской нефти . .	350—400	$C_{16,96}H_{24,52}$	$C_nH_{2n-9,4}$	[41]
Бициклические углеводороды, выделенные из газойля ката- литического крекинга фракции 320—450°С ромашкинской неф- ти	192—380 (н. к.—90%)	$C_{12,7}H_{15,02}$	$C_nH_{2n-10,2}$	[65]

* Установлено небольшое содержание S и O, по-видимому, в результате совместного извлечения с углеводородами сернистых и смолистых соединений.

** Исследовали продукт, извлекаемый смесью сернистого ангидрида и метилового спирта.

*** Исследовали продукт, выделяемый хроматографией на силикагеле.

В табл. 5 показаны средние формулы ароматических углеводородов, установленные для дизельных фракций бакинских, грозненских, а также восточных нефтей. Как видно из этих формул, ароматические углеводороды различных дизельных топлив содержат производные бензола и нафталина. В газойле каталитического крекинга преобладают би- и полициклические ароматические углеводороды — соответственно 48 и 42% на сумму ароматических [64], тогда как в некоторых дизельных фракциях прямой перегонки относительное содержание гомологов бензола достигает 70%, а иногда и 90% [63].

По структурному составу ароматические углеводороды газойля каталитического крекинга также отличаются от ароматических

углеводородов дизельных фракций прямой перегонки: в них меньше боковых цепей и совсем нет нафтеновых колец [65]. В легком газойле каталитического крекинга бициклические ароматические углеводороды C_{10} — C_{12} представлены в основном диметилнафталинами (58—64% на все нафталины) [67].

Предельные углеводороды дизельных топлив (летних сортов), особенно из восточных нефтей, представлены в основном парафиновыми. Нафтеновых углеводородов содержится, как правило, значительно меньше.

Состав предельной нафтино-парафиновой части дизельных фракций прямой перегонки и каталитического крекинга можно охарактеризовать на примере трех более подробно изученных топлив [65]. В газойлях прямой перегонки ромашкинской нефти содержание нормальных парафиновых углеводородов составляет 37—40% на сумму парафиновых, а в газойле каталитического крекинга (этой же нефти) — 87%. Распределение пяти- и шестичленных нафтенов в газойлях прямой перегонки и каталитического крекинга (из ромашкинской нефти) примерно одинаково — 60—63% пятичленных (на сумму всех нафтенов) [65]. Среди шестичленных нафтенов в некоторых газойлях значительно преобладают углеводороды с одним кольцом [63].

Нормальные парафиновые углеводороды, выделенные из дизельных фракций прямой перегонки сернистых нефтей, включают примерно равное количество всех углеводородов от C_{13} до C_{19} во фракции до 350° С или до C_{25} во фракции до 400° С. В газойле каталитического крекинга преобладают высокомолекулярные парафиновые углеводороды (45% углеводородов C_{18} — C_{21} на сумму парафиновых).

Содержание непредельных углеводородов в дизельных топливах и их компонентах, в том числе в продуктах каталитического крекинга, составляет 3—12%. Ограничение содержания непредельных углеводородов в товарных дизельных топливах, предусмотренное в стандарте, вызвано главным образом необходимостью предотвратить вовлечение в них продуктов термического крекинга. Непредельные углеводороды керино-газойлевых фракций охарактеризованы выше, при рассмотрении состава реактивных топлив. Сюда относятся и ароматические углеводороды с непредельной боковой цепью, которые содержатся также во фракциях прямой перегонки.

Эти, а также высокомолекулярные ароматические и нафтино-ароматические углеводороды дизельных топлив могут претерпевать в процессе эксплуатации химические изменения, степень которых зависит от условий применения топлив. Углеводородный состав дизельных топлив наиболее сложен по сравнению с топливами других типов, в том числе и реактивными, но требования к их химической стабильности не столь высоки, как для топлив, применяемых в авиации.

Более подробные сведения об углеводородах топлив можно получить как в ранних исследованиях химического состава нефтепродуктов [8, 10, 11], так и в многочисленных современных изданиях,

посвященных этому вопросу [9, 26, 39, 40, 42, 59, 61—63, 68, 126—128 и др.]*.

НЕУГЛЕВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Неуглеводородные соединения присутствуют практически в топливах всех типов. Количество их по сравнению с углеводородами в 10—12 раз меньше. Серы, кислорода и азота в топливах обычно содержится от долей процента до 1—2%. Несмотря на это, в силу резкого отличия их свойств от свойств углеводородов неуглеводородные соединения играют важную, а иногда решающую роль в химических изменениях топлив и весьма существенно влияют на их эксплуатационные свойства.

К неуглеводородным соединениям, встречающимся в топливах, относятся сернистые, кислородные, азотистые соединения, смолистые вещества и соединения, содержащие металлы. К последним не относятся минеральные примеси, которые могут попадать в топливо при его выработке, транспортировании и хранении, а только органические соединения металлов, сопровождающие нефть и нефтяные дистилляты. В последнее время появились обширные монографии, посвященные неуглеводородным составляющим топлив [69—71, 75], которые дополняют современным материалом классические работы [10, 11, 72—74, 93]. К этим работам мы отсылаем читателей за подробными сведениями о составе и свойствах неуглеводородных соединений нефтей. Ниже эти соединения рассмотрены в объеме, который необходим для освещения основной темы — химических изменений моторных топлив.

Содержание некоторых неуглеводородных составляющих в топливах ограничивается стандартами. Так, нормируется содержание сернистых соединений (общее содержание серы и активных сернистых соединений) органических кислот и смол (табл. 6). Ограничение количества указанных соединений вызвано их отрицательным влиянием на эксплуатационные свойства топлив. Фактически неуглеводородных соединений в топливах может быть и значительно меньше, чем установлено в нормах.

Смолистые вещества, содержащиеся в топливах, удобнее выделить в отдельную группу ввиду особенностей свойств и состава, поэтому в разделах, посвященных сернистым, кислородным, азотистым соединениям топлив, обсуждаются только те из них, которые не входят в смолистые вещества.

Сернистые соединения. В настоящее время доля перерабатываемых в мире сернистых нефтей составляет более 30% от всего количества, а в СССР уже к 1965 г. добыча сернистых нефтей достигла 82%

* Среди изопарафиновых углеводородов выделена группа «изопреноидных», которые по строению сходны с насыщенной цепью полиизопрена — с метильными группами, расположенными равномерно через три атома углерода. Их наличие связывают с биогенным происхождением нефти [126 — 128].

Таблица 6. Нормы стандартов на содержание углеводородных соединений в топливах различных типов

Топливо	Содержание серы в различных соединениях, % на топливо			Кислотность, мг КОН/100 мл	Содержание смол (фактических), мг/100 мл	Стандарт
	общее	в сероугороде	в меркаптанах			
Бензины авиационные						
Б-91/115, Б-95/130, Б-100/130	0,05	—	—	1	4	ГОСТ 1012—54
БА	0,005	—	—	1,2	2	ГОСТ 5760—51
115/145, 100/130 (США)	0,05	—	—	—	3	MIL-G-5572E
Бензины автомобильные						
А-66	0,15	—	—	3	7/15 *	ГОСТ 2084—67
А-72	0,12	—	—	3	5/10	»
А-76	0,10	—	—	3	5/10	»
АИ-93, АИ-98	0,10	—	—	3	5/7	»
стратегический (США)	0,25	—	—	—	4	MIL-G-3056B
Реактивные топлива						
Т-1	0,1	Отсутствует	—	0,7	6	ГОСТ 10227—62
Т-2 **, ТС-1 **	0,25	То же	0,005	0,7	5	»
Т-5	0,1	—	—	1,0	8/10 *	ГОСТ 9145—59
Т-6	0,05	Отсутствует		0,5	6	ГОСТ 12308—66
Т-7	0,05	Отсутствует	0,01	0,5	4	»
РТ	0,1	То же	0,001	0,5	4	ГОСТ 16564-71
JP-4, JP-5 (США)	0,4	—	0,001	—	7	MIL-T-5624G
JP-6, (США)	0,4	—	0,001	—	5	MIL-J-25656B
Дизельные топлива						
ДЛ, ДЗ, ДА, ДС	0,2	—	—	5	—	ГОСТ 4749—49
З	0,6	Отсутствует	0,01	5	40	ГОСТ 305—62
Л	1,0	То же	0,01	5	60	»
С	1,0	»	0,01	5	60	»
А	0,4	»	0,01	5	30	»

* В числителе — на месте производства, в знаменателе — на месте потребления.

** Отсутствие элементарной серы гарантируется испытанием на коррозию медной пластинки при 100° С.

от всей добываемой нефти [30, 75]. Соответственно возросли выработка и потребление сернистых топлив. Из сернистых нефтей получается значительная доля автомобильных бензинов, реактивных и дизельных топлив.

Высокосернистые нефти для переработки на топливо, как правило, не используют. Основную долю сырья для выработки топлив представляют нефти малосернистые и сернистые, в которых содержание серы исчисляется 1—3% [76] соответственно, количество сернистых соединений может достигать 10—12%.

Сернистые соединения, обнаруженные в нефтях, могут быть следующих типов: неорганические — сероводород, свободная сера; органические — меркаптаны (тиоспирты, тиолы), сульфиды (тиоэфирь), дисульфиды (дитиоэфирь), гетероциклические соединения (тиофаны и тиофены).

Строение значительной части сернистых соединений, содержащихся в нефтях и их дистиллятах, не установлено, и в данных исследований такие соединения обычно называют остаточной серой.

При атмосферной перегонке нефти сернистые соединения переходят в дистилляты, причем количество их, как правило, возрастает с повышением предела выкипания фракций; наибольшая их часть концентрируется в мазутах [76, 80]. При этом происходит не только перегонка сернистых соединений соответственно температурам их выкипания, но и разложение наименее устойчивых веществ с образованием более легких и устойчивых (табл. 7).

Таблица 7. Изменение состава сернистых соединений при перегонке нефти

Нефть	Содержание серы в различных соединениях, %							Литературный источник
	общее	в сероводороде	свободной	в меркаптанах	в сульфидах	в дисульфидах	остаточной	
Сернистая								
до перегонки . . .	—	0,023	0,00	0,12	0,28	0,17	2,15	[77]
после атмосферной перегонки . . .	—	0,17	0,06	0,13	0,29	0,06	1,77	[77]
Радаевская (3,78% серы)								
после вакуумной перегонки (суммарный дистиллят)	0,223	Отсутствует	0,001	0,0160	0,187	0,012	0,006	[78]
после атмосферной перегонки	0,375	Следы	0,008	0,054	0,242	0,025	0,021	[78]

Из данных этой таблицы видно, что общее количество серы и количество меркаптанов в дистилляте, полученном в более мягких условиях нагрева (вакуум), меньше, чем в дистиллятах атмосферной перегонки. Наименее устойчивыми являются дисульфиды и соединения, входящие в остаточную серу.

Еще больше изменяется состав сернистых соединений при термическом и каталитическом крекинге. Поэтому в продуктах крекинга содержится значительно больше сероводорода, чем в дистиллятах прямой перегонки [79]. Суммарное количество серы в виде сероводорода, меркаптанов, сульфидов и дисульфидов часто больше в средних дистиллятах крекинга, чем в остаточных продуктах. Меркаптаны, например, вообще сравнительно редко встречаются в сырых сернистых нефтях, но являются постоянным нежелательным спутником углеводородов топливных фракций, полученных из этих нефтей.

Вследствие различной термической и окислительной устойчивости относительное содержание сернистых соединений в топливах прямой перегонки и вторичных процессов ее переработки различно. Как правило, продукты прямой перегонки богаты меркаптанами и дисульфидами, тогда как в топливах термического крекинга преобладают производные тиофена, поскольку циклические структуры более устойчивы при высоких температурах.

В товарных топливах содержатся сернистые соединения различного строения в зависимости от природы сернистых соединений исходного сырья, способов получения и очистки компонентов топлива. Любые сернистые соединения нежелательны, так как ухудшают эксплуатационные свойства топлив: при их сгорании образуются агрессивные окислы серы, способствующие образованию нагара и коррозионному износу деталей двигателя и в конечном итоге снижающие срок его службы.

Некоторые особенно активные сернистые соединения являются настоящим бичом в практике применения углеводородных топлив. К ним прежде всего относятся *меркаптаны*.

В меркаптанах атом водорода тиольной группы способен замещаться на металл с образованием меркаптидов; кислотные свойства меркаптанов выражены сильнее, чем у спиртов. При взаимодействии с сероводородом меркаптиды вновь переходят в меркаптаны. При окислении даже в сравнительно мягких условиях меркаптаны количественно переходят в дисульфиды; более глубокое окисление приводит к образованию сульфокислот и серной кислоты [82]. При восстановлении меркаптаны образуют соответствующий насыщенный углеводород. При термическом разложении алифатических меркаптанов образуются непредельные углеводороды; ароматические меркаптаны разлагаются труднее, с образованием некоторого количества ароматических углеводородов и сульфидов [83]. Кроме основных химических реакций, упомянутых выше, меркаптаны способны к образованию различных солей и комплексных соединений [83].

Наряду с этим меркаптаны, особенно низшие, имеют чрезвычайно неприятный, трудно переносимый и устойчивый запах, который улавливается человеком даже при очень малых концентрациях меркаптанов в воздухе ($2 \cdot 10^{-6} \%$)*. Высшие нонил- и децилмеркаптаны имеют относительно приятный запах. Токсичность низших меркаптанов сравнительно невысока [83].

Количество меркаптанов в нефтепродуктах настолько значительно, что по подсчетам, сделанным в США много лет назад, их можно извлекать по 150—200 т ежедневно [74].

Эти активные соединения, рассеянные в различных продуктах, поступают в трубопроводы, емкости, двигатели, где при благоприятных условиях действуют разрушающе, побуждая к химическим реакциям и углеводороды топлив, инертные в отсутствие активных возбудителей. Меркаптаны в топливах — это прежде всего коррозионные агенты и промоторы окисления и смолообразования; при переработке нефтей они отравляют катализаторы. Наряду с другими сернистыми соединениями топлив меркаптаны снижают эффективность антидетонаторов в бензинах, способствуют образованию нагаров и смолисто-лаковых отложений на деталях двигателя, различных осадков и шламов при хранении топлив, вызывают (при высокой концентрации) увеличение износа топливной аппаратуры реактивных и дизельных двигателей. Словом, почти все эксплуатационные неполадки, наблюдаемые при применении сернистых топлив, в значительной мере обусловлены действием этих соединений.

Свободная сера сообщает топливам сильные коррозионные свойства, особенно по отношению к меди. С помощью радиоактивных изотопов установлено, что при контакте с металлами сера проникает глубоко в их толщу вследствие химического взаимодействия, а не только образует пленку химических веществ на поверхности металла [71, 81]. Сероводород — тоже коррозионно-агрессивный агент, поражающий как цветные, так и черные металлы. К тому же он сильно токсичен.

Наличие свободной серы и сероводорода в топливах стандартами не допускается. Предотвратить же присутствие в топливах меркаптанов при обычных методах получения топлив — задача трудная; это удается только при специальных процессах очистки.

Сульфиды, дисульфиды, тиофены и тиофаны в топливах значительно более инертны, чем меркаптаны, и их относят к «неактивной» сере в отличие от «активной» (меркаптаны, сероводород, свободная сера).

Сульфиды — аналоги престых эфиров. В обычных условиях применения топлив они коррозионно-неагрессивны и не промотируют окисление. При сгорании топлива в двигателе образуются коррозионно-агрессивные окислы серы. Сульфиды, как и меркаптаны, имеют неприятный запах и применяются в качестве одоризаторов

* Бутилмеркаптан, например, содержится в оборонительных выделениях скунса.

бытового газа *. Они также способны образовывать стабильные комплексы с различными соединениями [83].

Дисульфиды — аналоги органических перекисей, однако им не свойственна высокая активность последних. При нагревании в отличие от бурно разлагающихся перекисей дисульфиды медленно разлагаются и могут перегоняться при атмосферном давлении. Продуктами их термического разложения являются меркаптаны, низшие дисульфиды и сероводород. Ароматические дисульфиды при разложении теряют серу. При восстановлении дисульфиды переходят в меркаптаны.

Тиофены и тиофаны, присутствующие в топливах, изучены мало. В обычных условиях применения топлив они не оказывают значительного влияния на их свойства. Однако их реакции в более жестких условиях исследованы недостаточно.

Меркаптаны, сульфиды и дисульфиды, встречающиеся в топливах, могут содержать как ациклические, так и циклические радикалы, в том числе ароматические циклы. Меркаптаны ароматического строения отличаются высокой активностью и склонностью к окислению и представляют собой, вероятно, наиболее химически активные соединения топлив. Сведения о сернистых соединениях, выделенных из топливных фракций различных нефтей, можно найти в работах [10, 83—86].

Строение соединений серы, присутствующих в топливах, может быть достаточно сложным, выделение и идентификация таких соединений и исследование их свойств представляют трудную и не решенную пока задачу, хотя в последние годы в этом достигнуты значительные успехи. В товарных топливах и их компонентах суммарное содержание серы составляет (в %): в бензинах до 0,5, в реактивных топливах до 0,2, в дизельных 0,9—1. В небольших количествах сера обнаруживается и в некоторых образцах топлив Т-1 из малосернистых нефтей. Она попадает в них, по-видимому, вместе со смолистыми веществами.

Примерно от $\frac{1}{3}$ до половины суммарного количества серы в топливах находится в виде сернистых соединений неуставленного строения. Исследования последних лет, с применением более тонких методов анализа позволили установить, что эта остаточная сера реактивных топлив [70, 87] главным образом тиофановая.

Преобладающими соединениями в топливах практически всех типов являются сульфиды (табл. 8—10). Количество дисульфидов очень незначительно. Меркаптанов больше всего в бензинах, в некоторых 20—35% и более от всех соединений серы; количество меркаптанов в реактивных и дизельных топливах, как правило, не превышает 6—7% от всех соединений серы, но в отдельных образцах топлив достигает 15%.

В последние годы широко развивается процесс гидроочистки топлив от сернистых соединений. Этот радикальный способ удаления

* Амилсульфид и диэтилсульфид входят в состав чесночного масла.

Таблица 8. Содержание серы в сернистых соединениях различного типа, присутствующих в компонентах автомобильных бензинов

Бензин	Содержание серы в различных соединениях, % на общее содержание						Литературный источник	
	общее, % на нефть	свободной	в сероводороде	в меркаптанах	в сульфидах	в дисульфидах		остаточной
Прямой перегонки (до 200 °С) из нефти								
ишимбайской . . .	0,795	3,5	16,1	26,4	27,4	9,2	17,4	[31]
бугурусланской . . .	0,92	3,6	2,2	5,8	22,7	17,6	48,1	[31]
сызранской	0,184	13,5	5,5	39,5	1,1	1,6	38,9	[31]
туймазинской . . .	0,086	3,4	10,4	22,1	36,0	9,5	18,6	[12]
Крекинга из туймазинской нефти								
термического	0,126	2,4	4,0	4,8	9,6	3,2	76,8	[12]
каталитического . .	0,185	4,9	0,0	3,8	14,1	5,4	71,8	[79]

нежелательных примесей из топлив должен в значительной степени изменить свойства товарных топлив из сернистых нефтей и устранить многие эксплуатационные затруднения. Однако массовое применение гидроочищенных топлив является делом будущего, хотя и недалекого. (Мощность установок гидроочистки в 1970 г. составила 14% по отношению к мощности установок прямой перегонки [30].) Пока вопросы химической стабилизации товарных топлив должны решаться с учетом наличия в них этих активных соединений.

Кислородсодержащие соединения. Кислородсодержащие соединения в топливах представляют собой вещества, перешедшие из нефти или образовавшиеся из соединений нефти при выработке топлив, а также вещества, вновь появившиеся уже в готовых продуктах в результате окисления при хранении и эксплуатации. Здесь рассмотрены соединения, присутствующие только в свежеработанных топливах, а продукты их окисления охарактеризованы при обсуждении химических изменений топлив в эксплуатационных условиях.

Количество кислорода в нефти редко достигает 1—2% [74], а в большинстве нефтей не превышает 0,5% [72]. Этот кислород распределяется в основных кислородсодержащих соединениях следующим образом [74]: в нефтяных кислотах 6%, фенолах 1%, смолистых соединениях 93%. Кроме того, установлено наличие спиртов, альдегидов или кетонов, эфирных веществ и других нейтральных кислородсодержащих соединений [10, 69, 72, 74, 93].

Нефтяные кислоты [10, 11, 69, 71, 72, 74, 93, 94] представляют собой карбоновые кислоты, в которых карбоксильная группа соединена с углеводородным радикалом циклического или алифатического

Таблица 9. Содержание серы в товарных реактивных топливах и их компонентах
(сероводород отсутствует во всех топливах)

Топливо	Содержание серы в различных соединениях, % на общее содержание						Литературный источник	
	общее	свободной	в меркаптанах	в сульфидах	в ароматических сульфидах	в дисульфидах		остаточной
ТС-1								
товарное	0,240	Отсутствует	1,7	13,3	—	21,2	63,7	[88]
туймазинской и ишимбайской нефтей	0,146	»	3,5	62,1	—	6,8	27,6	[70]
ишимбайской нефти	0,143	»	6,5 *	60,1	—	Отсутствует	33,4	[70]
мухановской нефти	0,156	»	4,6 *	46,0	—	7,0	41,4	[70]
Т-2	0,220	»	2,2	68,2	—	4,1	86,9	[88]
сернистое с компонентом крекинга			3,26	51,10 **	8,15	2,97	29,8/4,8 ***	[71, 90]
№ 1	0,94	—	0,67	14,25 **	31,2	Отсутствует	51,22/2,7 ***	[71, 90]
№ 2	0,65	—	9,57	32,80 **	40,8	8,10	7,90/0,83 ***	[71, 90]
№ 3	0,51	—	1,18	13,60 **	35,2	0,26	42,06/7,70 ***	[71, 90]

* Содержание меркаптанов, повышенное против стандартов.

** Только алифатические.

*** В знаменателе — дополнительно сера, извлекаемая ртутью.

Т а б л и ц а 10. Содержание серы в сернистых соединениях, присутствующих в дизельных топливах

Топливо	Содержание серы в различных соединениях, % * на общее содержание					Литературный источник
	общее	в меркаптанах	в сульфидах	в дисульфидах	остаточной	
Газойль из нефти туймазинской	1,00	6	47	3	52	[91]
	0,94	0,5	46,8	0,2	52,5	[92]
ромашкинской	0,62	3	40	3,5	53	[92]
Дизельное	1,00	0,8	36,0	3,0	60,2	[71]
	1,10 **	2,8	45,0	1,0	51,2	[71]
	1,16	Отсутствует	41,5	0,4	58,1	[71]
	1,69 **	5,9	45,0	2,0	47,1	[71]
	0,74	2,0	49,0	1,9	47,1	[71]
	0,64	5,9	45,0	1,9	47,2	[71]

* Свободная сера и сероуглерод отсутствуют.

** Образцы с повышенным содержанием серы.

строения. В нефтях преобладают карбоновые кислоты с пятичленными нафтеновыми радикалами — нафтеновые кислоты. В значительно меньших количествах в нефтях и дистиллятах содержатся кислоты жирного ряда, с шестичленным нафтеновым кольцом, и особенно с ароматическими радикалами. Кроме моноциклических кислот в нефтях и дистиллятах присутствуют кислоты бициклические и трициклические, в которых карбоксильная группа связана с кольцом не непосредственно, а через одну или несколько метиленовых групп.

Строение нефтяных кислот сходно со строением углеводов, присутствующих в данной нефти или дистиллятах. Кислотные свойства их выражены не резко, но достаточно определено. Они могут непосредственно воздействовать на металлы с образованием нафтенов, это свойство нефтяных кислот и помогло открыть их в нефтях. При транспортировании неочищенного керосина в железных бидонах он приобретает красноватый цвет. Как было установлено, причиной этого явилось образование в керосине растворенных солей железа и неизвестных кислот [74]. В дальнейшем эти кислоты интенсивно изучались, были выделены из различных нефтей и дистиллятов, синтезированы и нашли широкое практическое применение.

Содержание нефтяных кислот в нефтях различно (0,1—1,0%), их значительно меньше (в 20—30 раз) в нефтях парафинистых, чем в нафтеновых и смолистых [10, 14, 59, 64, 69, 74]. В дистиллятах (табл. 11) кислот содержится больше и молекулярный вес их ниже, чем в нефтях, по-видимому, вследствие разложения при перегонке высокомолекулярных кислых соединений нефтей. По некоторым данным, суммарное количество кислот в дистиллятах больше, чем в нефти, ~ в 12 раз [74].

Таблица 11. Содержание нефтяных кислот в топливных дистиллятах различных нефтей [94]

Нефть	Содержание нефтяных кислот в дистиллятах, %			
	лигроино- вом	керосино- вом	газойле- вом	соляровом
Балаханская				
масляная	0,18	0,92	1,19	1,73
тяжелая	0,24	0,93	1,70	2,47
Бибэйбатская				
тяжелая	0,08	0,48	0,77	1,31
легкая	0,16	0,65	0,81	1,30
Бинагадинская тяжелая	0,18	0,84	1,46	2,14
Романинская малопарафинистая	0,19	0,74	1,20	1,66
Сураханская парафинистая	0,09	0,31	0,46	0,49
Доссорская масляная	—	0,34	0,56	1,02
Майкопская	0,31	0,61	0,87	1,11

В бензинах, как правило, нефтяные кислоты содержатся лишь в виде следов, они обнаруживаются в лигроинах, и далее количество их возрастает, достигая максимума в легких масляных дистиллятах. В более тяжелых дистиллятах содержание кислот несколько снижается; во фракциях, выкипающих выше 300 °С (и остатках перегонки), концентрируется до 90% всех кислот нефти [74]. В дистиллятах прямой перегонки содержатся и нафтеновые, и жирные кислоты, тогда как в дистиллятах крекинга нафтеновые кислоты почти совершенно отсутствуют вследствие их разложения при температурах крекинга [10]. Именно карбоновые кислоты жирного ряда, обнаруживаемые в легких дистиллятах, могут являться продуктами разложения нафтеновых кислот. Термическое разложение нафтеновых кислот может наступать при 200—250 °С, а над катализаторами — и при более низких температурах.

Как видно по данным табл. 11, из топливных фракций нефтяными кислотами богаты только керосино-газойлевые, т. е. фракции утяжеленных сортов реактивных топлив и дизельных топлив. Содержание кислот в товарных топливах значительно меньше, так как дистилляты очищают щелочью для удаления этих кислот (см. табл. 6). Наличие значительных количеств кислот или их солей (мыл) в топливах приводит к повышенной коррозии некоторых металлов либо к образованию осадков на фильтрах или деталях двигателей. Например, коррозия металлов нафтенowymi кислотами газойля (12 недель) при комнатной температуре составляет от 1,5—4 (железо, олово, медь) до 60—146 мг/м² (цинк, свинец) [72]. Однако достаточно основательных данных о коррозионной агрессивности нефтяных кислот в топливах в зависимости от их количества (т. е. от кислотности топлива) не имеется.

В различных нефтях установлены (или выделены) индивидуальные нефтяные кислоты разнообразного строения с числом углеродных атомов в радикале главным образом C_6-C_{18} [10, 93], в керосиновом дистилляте — $C_{12}-C_{14}$, в газойлевом — $C_{14}-C_{16}$. В легких дистиллятах прямой перегонки и крекинга, а также в высокомолекулярных фракциях обнаружены кислоты жирного ряда (от муравьиной и уксусной до кислот $C_{18}-C_{20}$); содержание жирных кислот C_8 в некоторых нефтях (Япония) — 50% от всех нефтяных кислот равного молекулярного веса; из двухосновных жирных кислот установлено присутствие диметилмалеиновой кислоты (в виде ангидрида).

Некоторые жирные кислоты могут иметь вторичное происхождение, но высшие кислоты, очевидно, присутствуют и в нефтях [69]. В некоторых нефтях встречаются бициклические нафтеновые кислоты начиная с C_{12} ; в грозненской нефти, например, бициклическость установлена начиная с кислот C_{14} [74]. В высших топливных фракциях могут также содержаться трициклические нафтеновые кислоты и кислоты с ароматическим радикалом.

В табл. 12 приведены некоторые физико-химические характеристики нефтяных кислот, выделенных из топливных дистиллятов.

Таблица 12. Характеристика технических карбоновых кислот, выделенных из топливных дистиллятов некоторых нефтей [93]

Дистиллят из нефти	Молекулярный вес	ρ_{15}^{15}	n_D^{20}	Иодное число (по Глюбле), г I_2 /100 г	Кислотное число, мг КОН/г	Поверхностное натяжение на границе с водой, $\text{дин}/\text{см}$
Балаханской тяжелой						
лигроиновый . . .	175	1,0045	1,4729	1,08	296	12,94
керосиновый . . .	206	0,9963	1,4785	1,85	240	—
газойлевый	—	—	—	3,07	198	—
соляровый	290	0,9887	1,4909	3,72	172	8,71
Бинагадвской тяжелой						
лигроиновый . . .	176	—	—	1,46	294	13,05
керосиновый . . .	209	0,9953	1,4794	2,41	252	11,78
газойлевый	234	0,9905	—	3,49	221	10,51
соляровый	—	—	1,4917	4,05	177	8,93
Сураханской парафинистой						
лигроиновый . . .	155	0,9877	—	0,96	306	12,34
керосиновый . . .	188	0,9781	1,4668	1,07	282	—
газойлевый	223	0,9725	1,4721	1,29	222	—
соляровый	259	0,9674	1,4769	1,64	167	11,65
Майкопской						
лигроиновый . . .	149	0,991	1,4599	1,51	365	12,97
керосиновый . . .	178	0,989	—	2,63	315	11,54
газойлевый	269	0,971	—	4,94	210	—
соляровый	259	0,979	1,4743	3,70	230	—

Из этих данных видно, что нефтяные кислоты топлив имеют насыщенный характер, обладают поверхностно-активными свойствами и по молекулярному весу лишь незначительно превосходят углеводороды топлив.

Фенолы [10, 69, 71, 74] в большинстве нефтей содержатся в очень незначительных количествах, хотя и встречаются нефти с повышенным содержанием фенольных веществ. Достаточно точных данных о количестве фенолов в отдельных нефтях и о связи их содержания с углеводородным составом этих нефтей или наличием в них других неуглеводородных соединений не имеется. Фенолы составляют примерно 2—10% от суммы соединений кислого характера, извлекаемых из нефти (нефтяных кислот).

В некоторых нефтях (бориславской) содержание фенолов в сумме кислот достигает 30%.

В дистиллятах фенолы распределяются более или менее равномерно, но их больше в легких фракциях и остатках и меньше в промежуточных фракциях. В продуктах крекинга содержание фенолов выше, чем в дистиллятах прямой перегонки и в исходной нефти [10, 74, 95], что можно объяснить образованием фенолов при крекинге высококипящих кислородсодержащих соединений сырья. Например, в эхабинской нефти (о. Сахалин) и ее мазуте значительное количество эфирных веществ и отсутствуют фенолы. При термическом крекинге мазута этой нефти из фенольных эфиров образуются фенолы, обнаруживаемые в крекинг-бензине. В дистиллятах прямой перегонки этой нефти ни фенолов, ни эфиров не найдено [95]. В продуктах каталитического крекинга фенолов меньше, чем в соответствующих фракциях термического крекинга.

Фенолы имеют слабые кислотные свойства; с металлами они способны образовывать феноляты. Химически фенолы неустойчивы, очень легко окисляются и вступают в реакции конденсации. Высшие фенолы легко распадаются при нагревании (до 400° С и ниже) на простейшие фенолы и непредельные углеводороды. Многие фенольные соединения в нефтепродуктах играют роль природных ингибиторов окисления [10, 95].

О содержании фенолов (в %) в топливах можно судить по данным, приведенным ниже:

Бензин термического крекинга из нефтей [96]	
туймазинской	0,107 *
бакинских	0,068 *
небитдагской	0,018 *
татарских	0,020 *
эхабинской [95]	
к. к. 218° С	0,25
к. к. 222° С	0,36
Керосин термического крекинга из татарских нефтей [96]	0,125 *
Лигроин (203—241 °С) термического крекинга из эхабинской нефти [95]	0,78
Бензин каталитического крекинга [96]	0,002 *

Реактивные топлива (на смолы адсорбционные; данные автора и А. А. Гуреева)

ТС-1	0,117 **
T-2	0,081 **
T-5	0,051 **
с компонентом крекинга	0,108 **

* В пересчете на триоксибензол, определено колориметрическим методом (см. стр. 237). В бензинах прямой перегонки тех же нефтей фенолы отсутствуют.

** В топливах содержание фенолов примерно на два порядка меньше.

Физико-химические свойства фенолов, выделенных из некоторых топливных фракций эхабинской нефти, приведены ниже [95]:

	Пределы выкипания, °С	ρ_4^{20}	n_D^{20}
Полученные омылением эфиров, содержащихся			
в нефти	195—262	1,012	1,5210
в мазуте	205—265	1,011	1,5215
Из бензина термического крекинга			
к. к. 218 °С	201—248	1,010	1,5210
к. к. 222 °С	—	1,0199	1,5295
Из лигроина термического крекинга (203—241 °С)	208—265	0,999	1,5215
Из топлива Т-1 *	82—142	0,998	1,5020

(при 2 мм рт. ст.)

* Топливо из бакинской нефти, иодное число фенолов 130 г I₂/100 г, молекулярный вес 171 [97].

В фенолах, выделенных из лигроино-керосиновой фракции прямой перегонки, содержится 75,47% С, 9,7% Н, 0,35% S и 14,36% О, средняя формула их С_{10,7}Н_{16,7}О_{1,54}. Следовательно, в этих фракциях могут содержаться и двухатомные фенолы [71]. Фенолы из крекинг-продуктов эхабинской нефти оказались одноатомными [95].

Сведения об индивидуальных фенолах, выделенных из нефтей и нефтепродуктов, можно найти в работах [10, 74, 95, 98]. В нефтях и продуктах прямой перегонки обнаружены одноатомные гомологи фенола и многоатомные фенолы; собственно фенол найден только в продуктах крекинга [10, 74]. Из продуктов крекинга некоторых нефтей фенолы извлекают промышленными способами [99].

Фенолы могут оказывать двойное действие на эксплуатационные свойства топлив: некоторые улучшают их, так как являются ингибиторами окисления, но в целом фенолы коррозионно-агрессивны даже по отношению к устойчивым металлам (легированным сталям). Например, коррозионные потери металла за год под действием чистого фенола составляют для различных сталей 0,025—0,076 мм [100]. Вследствие склонности к реакциям окисления и конденсации фенолы могут участвовать в образовании высокомолекулярных продуктов окисления [43, 71].

Нейтральные кислородсодержащие соединения. В нефтях и нефтепродуктах обнаружены различные нейтральные соединения — эфиры, спирты, альдегиды и др. [70—72, 74]. Как правило, эти соединения

содержатся в незначительных количествах. Эфиры обнаружены в виде воскообразных веществ, часть которых разлагается и перегоняется с дистиллятами, а оставшиеся сохраняются в остатке от перегонки. Наличие эфиров установлено по значению эфирного числа (т. е. по разности значений кислотного числа и числа омыления для нефтей и нефтепродуктов). Например, эфирное число фракции плотностью 0,8428 (калинской нефти) составляет 138 мг КОН/100 мл [74].

Полагают, что омыляемые вещества нефтей и нефтепродуктов могут быть не эфирами, а ангидридами или лактонами [72].

Большой интерес с точки зрения происхождения нефти представляет доказательство присутствия в нефтях и нефтепродуктах холестерина или продуктов его распада. Холестерин — полициклический одноатомный спирт сложного строения с длинной цепью углеродных атомов общей формулы $C_{27}H_{45}OH$. Он входит в состав животных организмов (нервная ткань, желчь, кожное сало и т. д.). Оптические свойства некоторых нефтей и нефтепродуктов связаны с наличием холестерина или продуктов его распада. Имеются многочисленные исследования, доказывающие наличие холестерина в нефти [74]. Спирты (ароматического строения) обнаружены в составе смолистых соединений топливных дистиллятов [71].

О содержании соединений с карбонильной группой в нефтях и дистиллятах имеются единичные указания. Так, кетоны найдены в галицийской нефти [74], а в легком погоне пенсильванской нефти обнаружен уксусный альдегид [72, 103]. Альдегиды и кетоны вторичного происхождения могут содержаться в значительных количествах в смолистых соединениях товарных реактивных топлив и их компонентов.

Нейтральные кислородсодержащие соединения, которые могут присутствовать в топливах в незначительных количествах, в обычных условиях не оказывают решающего влияния на их свойства, но могут претерпевать химические изменения, принимать участие в образовании новых продуктов, уже более заметно влияющих на свойства топлив. Так, эфиры при термическом разложении могут образовывать кислоты и фенолы, спирты — подвергаться окислению с образованием альдегидов и кислот, а альдегиды и кетоны способны кроме окисления к реакциям конденсации, приводящим к образованию высокомолекулярных смолистых веществ.

В основном нейтральные кислородсодержащие соединения входят в виде сложных молекул в состав смолистых веществ топлив и участвуют в их химических превращениях при эксплуатации.

Азотсодержащие соединения. Содержание азота в нефтях, даже самых богатых им, редко превышает 1%, что соответствует примерно 10% азотистых соединений. Основную массу азотистых соединений [10, 24, 71—74, 93, 112] нефти составляют высокомолекулярные нейтральные вещества малоизученного и сложного строения. При перегонке нефти они частично разлагаются с образованием более простых соединений основного характера, а большей частью

концентрируются в остатках от перегонки. При перегонке нефти часто выделяется аммиак как продукт разложения азотистых соединений. Аммиак и аммонийные соли также нередко сопровождают нефть и обнаруживаются в буровых водах.

В топливных дистиллятах и топливах количество азота очень мало, так как азотистые соединения нефти высокомолекулярны. Данные об общем содержании азота в этих продуктах приведены ниже (в % на дистиллят):

Дистиллят из азербайджанской нефти (0,08%) азота [74, 104]		
керосиновый	0,011
газойлевый	0,018
соляровый	0,027
Дистиллят из туймазинской нефти (0,25% азота) [105]		
н. к. — 150 °С	0,027
150—200 °С	0,023
200—250 °С	0,058
250—300 °С	0,079
300—350 °С	0,089
Дистиллят из кзылтумшунской и ляльмнарской нефтей (0,36—0,48% азота) [106]		
до 230 °С	0,05 *
230—330 °С	7,35 *
> 330 °С	92,6 *
Топлива		
бензин легкий	0,022
реактивное топливо	0,015
дизельное топливо	0,024—0,08
Бензин каталитического крекинга		0,02
Газойль каталитического крекинга		
легкий	0,023
тяжелый	0,058
Дистиллят коксования		0,305

* В % на азот нефти.

Главную часть азотистых соединений в дистиллятах большинства нефтей составляют азотистые основания, количество которых достигает иногда 90—100% от всех соединений азота. К их числу относятся как неароматические, так и ароматические соединения, например производные хинолина, изохинолина, пиридина и акридина, идентифицированные в большинстве исследованных дистиллятов. Хинолины обнаружены преимущественно в дистиллятах прямой перегонки, а пиридины — в дистиллятах крекинга. В пряmogонных керосинах калифорнийской нефти преобладают неароматические основания — 85% от всех оснований, присутствующих в дистилляте [10]. В крекинг-продуктах не найдены азотистые основания неароматического строения, которые присутствуют в дистиллятах прямой перегонки.

Данные о содержании азота в азотистых основаниях, выделенных из некоторых нефтей и их фракций, приведены ниже (в %):

	На фракцию	На общее количество азота
Туймазинская нефть [105]	0,0627	25,2
Ее фракции, °С		
н. к. — 50	0,0009	3,3
50—150	0,0001	0,2
200—250	0,0003	0,5
250—300	0,0011	1,4
300—350	0,0078	8,8
Ромашкинская нефть [70]	0,042	34
Ее фракции, °С		
175—300	0,004	100
300—350	0,025	87
Фракция 304—373 °С байчунасской нефти [70]	0,002	100
Керосин калифорнийской нефти [10]	0,03	55

В топливных дистиллятах обнаружены также небольшие количества аминов. В керосине из калифорнийской нефти найдены основания $C_{13}H_{21}N$ и $C_{16}H_{25}N$. Им первоначально приписывали сложное трициклическое строение, однако позднее было показано, что последнее из них является производным 2,3,6-триметилпиридина, алкилированного циклопентаном или циклогексаном [74].

Во фракциях уилмингтонской нефти азотистые основания распределены между соединениями различных типов в следующих соотношениях [107] (в % от общего содержания азота):

	130—250 °С	250—300 °С	300—350 °С
Алкилпиридины	37	5	—
Циклоалкилпиридины	55	45	18
Циклопентапиридины	—	19	5
Алкилхинолины	8	31	60
Циклоалкилхинолины	—	—	10
Бензохинолины	—	—	7

Нейтральные (неосновные) азотистые соединения изучены мало. К ним относят установленные в нефтях и дистиллятах производные пиррола, индола, карбазола, а также порфирины. Последние весьма летучи и поэтому могут попадать в дистилляты [24, 108]. По данным некоторых исследований, значительную часть нейтральных азотистых соединений составляют амиды, главным образом третичного строения [109].

Азотистые соединения сложного и малоизученного строения входят в состав смолистых веществ нефтей и топлив, где образуют молекулы с включением атомов серы и (или) кислорода. Однако в ряде случаев высокомолекулярные азотистые соединения свободны от этих элементов [10]. В смолах из некоторых нефтей установлено присутствие пиридинфеноксидов и азотистых оснований [101].

В табл. 13 приведена характеристика азотистых соединений, выделенных из топлив и топливных фракций некоторых нефтей. Азотистые соединения с 11,5; 7,0 и 5,1% азота выделены также из керосиновых дистиллятов соответственно нефтей западно-украинской,

месторождения Пешельборн и египетской [74]. Строение индивидуальных азотистых соединений, присутствие которых установлено в топливных фракциях, приведено в работах [10, 71, 74].

Таблица 13. Характеристика азотистых соединений, выделенных из топлив и топливных фракций некоторых нефтей

Продукт, из которого выделены азотистые соединения	Содержание а.ога, %	Пределы выкипания, °С	Молекулярный вес	n_D^{20}	d_4^{20}	Иодное число, г I ₂ /100 г	Литературный источник
Топливо Т-1 из бакинских нефтей	6,6	75—87 *	187	1,5178	0,9401	34	[71]
Керосин термического крекинга из бакинских нефтей	6,5—7,1	51—107 *	172—188	1,5388—1,5658	0,9633—1,0162	28,6—46,9	[71]
прямой перегонки из бакинских нефтей	6,6 **	260—270	225	—	—	—	[72]
Вакуумный газойль из смеси туймазинской и ромашкинской нефтей . . .	4,78	—	263	—	—	—	[105]
Фракции избаскентской нефти	4,10—3,35	—	265—320	1,5783—1,5418	—	—	[110]

* При 2 мм рт. ст.

** Содержится 85,76% С и 8,09% Н.

До недавнего времени азотистые соединения считали безвредными примесями нефтепродуктов и их наличие не придавали серьезного значения. Однако исследования показывают, что азотистые соединения отравляют катализаторы технологических процессов, способствуют образованию осадков и нагаров, а порфирины служат носителями металлов, их комплексы (например, с ванадием) вызывают прогар аппаратуры при сжигании топлив [70, 71, 108]. Некоторые из них, даже в очень малых количествах, резко ухудшают стабильность топлива [43]. Но азотистые соединения могут улучшать эксплуатационные свойства топлив, являясь ингибиторами окисления или коррозии [71, 105].

Следовательно, эти соединения — деятельные участники химических изменений, происходящих в топливах от производства до сгорания.

Смолистые вещества. Под смолами в топливах понимают окрашенные полярные вещества сложного строения, резко отличающиеся

по физическим и химическим свойствам от углеводородов топлива [10, 11, 69—74]. Молекулы этих веществ содержат кроме углерода и водорода кислород, серу и азот порознь или совместно, главным образом в виде гетероатомов в циклах или мостиковых связях. Молекулярный вес смолистых веществ в 1,5—2 раза больше, чем углеводородов топлив.

Смолистые вещества нефти и нефтепродуктов наименее изучены и хранят в себе, быть может, ключи ко многим тайнам о происхождении нефти и химических превращениях нефтепродуктов.

Смолы в нефтях и нефтепродуктах принято характеризовать несколькими понятиями.

Смолы фактические (действительные, присутствующие в топливах) — это нелетучие соединения, определяемые при испарении отмеренного количества топлива в струе воздуха или пара при регламентируемых условиях. Фактические смолы включают в себя как смолистые соединения, присутствовавшие в топливе, так и нелетучие продукты, образовавшиеся в топливе в процессе анализа. Неуглеводородные соединения (кислородсодержащие, сернистые), находившиеся в топливе, но испаряющиеся при температуре анализа, не входят в количество фактических смол. Иными словами, такие смолы в действительности не присутствуют в топливе, и этот термин уловен.

Смолы потенциальные — это смолистые вещества, которые могут образоваться в топливе при его окислении. Потенциальные смолы определяют по приросту количества смол в топливе после его окисления в ускоренных условиях по сравнению с количеством их до окисления топлива. Обычно этот прирост устанавливают, определяя фактические смолы в окисленном и неокисленном топливах.

Смолы адсорбционные (например, силикагелевые, хромато-смолы) — это смолистые вещества, извлеченные из топлив адсорбентом. В силу значительно более высокой, чем у углеводородов, адсорбируемости порошками твердых адсорбентов смолистые соединения легко отделяются от углеводородов при таких условиях, когда разделение углеводородов практически не происходит.

Смолы, выделенные адсорбентом, наиболее близко соответствуют природным смолистым веществам, присутствующим в топливах, так как при правильном подборе адсорбента и условий выделения превращения смолистых соединений (полимеризация, конденсация) на адсорбенте минимальны.

В свежеработанных топливах прямой перегонки, где еще не накопились смолистые соединения вторичного происхождения, количество фактических смол, определяемых при испарении топлива, и смол, извлекаемых адсорбентами, находится, как правило, в прямой зависимости, причем количество нелетучих фактических смол в несколько раз меньше количества адсорбционных (рис. 3).

Потенциальные смолы характеризуют склонность топлива к образованию смолистых продуктов при окислении, и количество их не находится в прямой зависимости от содержания фактических

или адсорбционных смол или вообще от количества природных смолистых веществ топлива. Окисляемость топлива зависит от наличия в нем легкоокисляющихся и полимеризующихся углеводородов, ингибиторов и катализаторов окисления, в том числе и природных, входящих в состав смолистых веществ.

В данном разделе рассмотрены только природные смолистые вещества, первоначально присутствующие в топливах. В большинстве нефтей содержание смол составляет 5—10 вес. %, однако имеются и высокосмолистые нефти с содержанием их до 20—30 вес. %. В основном смолы концентрируются в остаточных продуктах, в топливных дистиллятах количество смол сравнительно невелико.

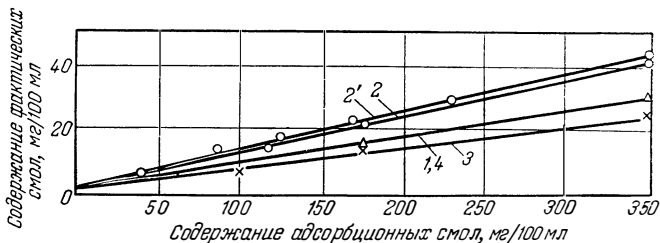


Рис. 3. Зависимость количества адсорбционных смол в реактивных топливах от количества фактических смол:

1 — топливо Т-1, смолы из топлива; 2; 2, 2' — топливо с компонентом крекинга, смолы из этого же топлива (разные образцы); 3 — Т-1, смолы из Т-1; 4 — Т-1, смолы из Т-5.

В бензинах они практически отсутствуют, хотя при хроматографии на силикагеле небольшие их количества извлечены автором и из авиационных бензинов. Содержание смол возрастает с увеличением молекулярного веса топлив. Данные о содержании смол (в %) в топливных дистиллятах и в товарных топливах приведены ниже:

Топливные дистилляты прямой перегонки из балаханской нефти (избирательное растворение, контактирование с флорином [11])	
бензиновый	0,0
керосиновый	0,20
газойлевый	
легкий	0,35
тяжелый	1,19
То же из грозненской беспарафинистой нефти (адсорбция на силикагеле [111])	
керосиновый	0,07
соляровый	0,57
Вторичные топливные дистилляты (адсорбция на окиси алюминия [112])	
керосиновый термического крекинга	0,37
газойлевый каталитического крекинга	0,18
Реактивные топлива	
адсорбция на силикагеле [70]	
Т-1	0,371
ТС-1	0,045
Т-5	0,408

Реактивные топлива	
адсорбция на окиси алюминия [112]	
Т-1	0,043
ТС-1	0,029
Т-5	0,071
адсорбция на окиси алюминия, вытеснение метанолом (данные автора и А. А. Кукушкина)	
Т-6	0,073
Т-7	0,01—0,037
то же, высушено при 105 °С (данные автора)	
IP-4 (США)	0,021
ATF (Англия)	0,016
Дизельные топлива (адсорбция на силикагеле [66, 115])	
ДЛ	
несернистое	0,735
гидроочистки	
Рязанский НПЗ	0,24
Люберецкий НПЗ	0,54
ДЗ	
несернистое	0,924
сернистое	2,033
каталитического крекинга	1,864

Нефтяные смолы неустойчивы и могут подвергаться окислению, конденсации, полимеризации, приводящим к еще большему усложнению их молекул. Поэтому сведения о составе и свойствах смол в нефтях и топливных фракциях могут различаться в зависимости от методов исследования. Например, при извлечении смол флоридином происходит частичная их конденсация под влиянием адсорбента и выделенные смолы отличаются по составу и плотности от смол, выделенных на силикагеле [11, 72]. Отмечалось превращение части смол и на силикагеле [101]. Количество смол, выделенных из реактивных топлив одинакового типа (особенно Т-1 и Т-5) на силикагеле, значительно больше, чем на окиси алюминия, по-видимому, также вследствие вторичных процессов, протекающих на адсорбенте.

Количество смол в товарных топливах ограничивается стандартами, причем нормы установлены только на содержание фактических смол. Этот показатель контролирует соблюдение технологических условий выработки топлив, а в топливах, которые хранятся на складах, — степень их химических изменений.

Природные нефтяные смолы содержат как нейтральные, так и кислые соединения, причем первые значительно преобладают. В виде смолистых веществ представлена большая часть всех гетероорганических соединений, присутствующих в топливах. В табл. 14 приведена характеристика смолистых веществ, выделенных адсорбцией из топлив и топливных фракций. Состав и свойства нейтральной и кислой частей смолистых веществ керосина можно видеть из данных табл. 15.

В последние годы возобновился интерес к смолистым веществам, содержащимся в топливах, и этому вопросу посвящен ряд работ [69—71, 112—115]. Вследствие различий в методиках анализа не все результаты сопоставимы. Несмотря на значительное количество

Таблица 14. Характеристика смолистых веществ,

Продукт	Молекулярный вес		η_{sp}	n_D^{20}	Иодное число, г I ₂ /100 г	Кислотное число, мг КОН/г
	топлива	смолистых веществ				
Грозненская беспарафинистая нефть	250	589	—	—	—	—
керосиновый дистиллят	188	290	—	—	—	—
соляровый дистиллят	237	298	—	—	—	—
Бакинская нефть	268	738	1,04	—	—	—
керосиновый дистиллят	164	265	1,01	—	—	—
газойлевый дистиллят	217	317	1,02	—	—	—
соляровый дистиллят	277	345	1,03	—	—	—
керосин термического крекинга	—	384	1,0652	1,5489	45,6	29,7
газойль каталитического крекинга	—	225	—	—	107	56,5
Реактивные топлива						
Т-1	—	169	0,9297	1,4848	61,6	—
ТС-1	—	148	0,9591	—	119	12,0
Т-5	—	156	0,9865	—	87	4,4
Дизельное топливо						
прямой перегонки из малосернистых нефтей, вытеснение четыреххлористым углеродом	~ 215	259	—	1,6967	55,7	15,3
ацетоном	~ 215	249	—	1,6925	68,9	15,7
прямой перегонки из сернистых нефтей (1% серы), вытеснение четыреххлористым углеродом	~ 200	181	—	1,6915	69,0	4,1
ацетоном	~ 215	266	—	1,6923	141,4	3,4
каталитического крекинга, вытеснение четыреххлористым углеродом	~ 180	215	—	1,6970	82,3	13,6
ацетоном	—	238	—	1,6972	42,6	49,8

* Совместно с азотом и серой.

** Совместно с азотом.

*** Азот дополнительно 0,32 и 0,69% соответственно.

выделенных адсорбцией из топлив и топливных фракций

Элементарный состав, %				Средняя формула	Литературный источник	Примечание
C	H	O **	S			
84,14	9,77	5,30	0,79	$C_{41}H_{57}O_2$ *	[111]	Нейтральные смолы, на силикагеле
77,90	9,97	10,33	1,80	$C_{19}H_{29}O_2$ *	[111]	То же
80,92	9,92	7,60	1,55	$C_{22}H_{31}O_2$ *	[111]	»
83,48	10,42	5,35	0,75	$C_{51}H_{76}O_3$ *	[11]	»
79,25	9,83	9,19	1,73	$C_{18}H_{26}O_2$ *	[11]	»
78,71	9,82	7,79	3,68	$C_{21}H_{30}O_2$ *	[11]	»
80,55	9,74	7,15	2,56	$C_{23}H_{34}O_2$ *	[11]	»
—	—	—	—	—	[48]	Суммарные смолы, на силикагеле
—	—	—	—	—	[112]	Суммарные смолы, на окиси алюминия
70,12	11,28	6,83 ***	2,08	$C_{11,1}H_{19}S_{0,1}O_{0,8}$	[117]	Нейтральные смолы, на силикагеле
73,8	10,2	9,3 **	6,8	$C_{9,1}H_{15,1}O_{1,1}$ *	[112]	Суммарные смолы, на окиси алюминия
79,8	10,3	8,5 **	1,4	$C_{10,3}H_{16,1}O_{0,9}$ *	[112]	То же
88,54	8,59	1,23	1,64	$C_{18,4}H_{22,2}O_{0,2}S_{0,13}$	[113]	На окиси алюминия
78,51	10,54	17,95	0	$C_{16,3}H_{26,2}O_{1,94}$	[113]	То же
84,56	8,57	3,11	3,76	$C_{12,75}H_{1,55}O_{0,35}S_{0,29}$	[113]	»
80,17	10,59	7,09	2,15	$C_{17,3}H_{26,9}O_{1,18}S_{0,18}$	[113]	»
91,25	8,15	0,6	0	$C_{16,38}H_{17,55}O_{0,08}$	[113]	»
80,07	8,77	9,37	1,79	$C_{15,2}H_{19,99}O_{1,39}S_{0,13}$	[113]	»

Таблица 15. Характеристика нейтральной и кислой частей смолистых веществ керосина *

Продукты	Молекулярный вес	ρ_4^{20}	n_D^{20}	Иодное число, г I ₂ /100 г	Кислотное число, мг КОН/г	Гидроксильное число, мг КОН/г	Элементарный состав, %					Средняя формула	Литературный источник
							С	Н	О	S	N		
Нейтральная часть смолистых веществ керосина прямой перегонки	309	1,0633	1,5994	90	1	275	77,02	9,51	12,06	0,90	0,51	C _{19,8} H _{14,7} O _{2,3} S _{0,1} N _{0,1}	[48, 71]
Кислая часть смолистых веществ керосина прямой перегонки	307	1,0468	1,5473	47,5	44,2	86,9	70,46	9,16	12,24	6,54	1,60	C _{18,6} H _{14,5} O _{2,4} S _{0,6} N _{0,5}	[48, 71]
Нейтральная часть смолистых веществ керосина термического крекинга	269	1,0640	1,5990	260	0	—	76,02	8,51	14,06	0,90	0,51	C ₁₇ H _{22,9} O _{2,34} S _{0,08} N _{0,10}	[71]
Кислая часть смолистых веществ керосина термического крекинга	317	1,0468	1,5373	87	24	—	70,46	9,16	12,24	6,54	1,60	C _{18,6} H ₂₀ O ₂ 42S _{0,65} N _{0,36}	[71]

* Выделены адсорбцией на силикагеле и разделены щелочью.

исследований, состав и строение этих продуктов, содержащихся даже в наиболее легких (топливных) фракциях, нельзя считать выясненными.

Ароматическая природа смол хорошо доказана их гидрированием до соответствующих углеводородов и, наоборот, окислением ароматических углеводородов в смолы [10], а также другими реакциями. Полагают, что для смол наиболее вероятной структурой являются не конденсированные [116] ароматические кольца, а соединения их линейными звеньями $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{S}-$, и т. д. [10]. Для смол высокомолекулярных фракций нефти на основании данных обширных исследований предложены модельные формулы [69]. Полагают также, что смолы некоторых нефтей представляют собой соединения типа сульфидов или простых эфиров с ароматическими или смешанными радикалами [101].

Поскольку природные нефтяные смолы являются смесью различных соединений, более правильно не давать им общей формулы [101]. Смолы топливных фракций представляют собой смесь менее сложных соединений, но, по-видимому, родственного им строения. Будучи соединениями летучими, смолы перегоняются с нефтяными дистиллятами, таким образом, каждую фракцию углеводородов сопровождают соответствующие ей смолистые вещества, молекулярный вес которых несколько выше среднего молекулярного веса углеводородов. Состав молекул смол и молекулярный вес их закономерно изменяются с утяжелением фракций.

Смолистые вещества, как показано в исследованиях [66, 70], содержатся и в топливах гидроочистки и даже глубокого гидрирования: там их в 2—3 раза меньше, чем в соответствующих неочищенных топливах. Смолы, выделенные из топлив гидроочистки (табл. 16), содержат значительное количество серы и азота, тогда как количество кислорода в них тем меньше, чем глубже очистка, и наименьшее (менее 4%) — в смолах из топлива глубокого гидрирования.

Следовательно, при гидрировании количество смол уменьшается в первую очередь вследствие удаления наиболее легких кислородных соединений, входящих в состав природных смол дистиллята.

Высокие значения иодного числа смол, выделенных из топлив, подвергавшихся гидрированию, в том числе глубокому, служат дополнительным подтверждением, что этот показатель характеризует не наличие двойных связей, а, по-видимому, способность смол реагировать с галоидом по иному механизму [73].

Кислотные числа смол из очищенных топлив выше, чем из неочищенных, и примерно такие же, что и смол, выделенных из дистиллятов крекинга. Это, возможно, указывает на относительно быстрое окисление смол, оставшихся в топливе после очистки. Свойства смолистых веществ, остающихся в очищенных топливах, изучены еще недостаточно.

Металлы. Кроме углеводородов и их органических производных, содержащих серу, кислород и азот, в топливах могут присутствовать,

50 Таблица 16. Характеристика смолистых веществ, выделенных из топлив гидроочистки и глубокого гидрирования (данные автора А. А. Кукушкина и С. А. Резвиной) *

Топливо	Молекулярный вес	ρ_4^{20}	Кислотное число, мг КОН/г	Иодное число, г I ₂ /100 г	Элементарный состав, %					Средняя формула
					С	Н	S	N	О (по разности)	
Реактивное гидроочистки										
Новокуйбышевского НПЗ										
образец 1 . .	174	1,023	17,6	82	71,5	9,5	3,4	0,4	15,2	C _{10,3} H _{16,5} O _{1,6} S _{0,5} N _{0,05}
образец 2 . .	169	1,023	26,4	82	71,9	9,7	2,2	0,4	15,8	C _{10,1} H _{16,4} O _{1,6} S _{0,1} N _{0,05}
Сызранского НПЗ										
образец 1 . .	169	1,071	66,7	83	72,4	9,1	7,5	0,4	10,6	C _{10,2} H _{15,4} O _{1,1} S _{0,4} N _{0,05}
образец 2 . .	182	1,063	31,1	53	75,6	8,8	6,1	0,7	8,8	C _{10,6} H _{16,0} O _{1,0} S _{0,3} N _{0,09}
Реактивное глубокого гидрирования	212	1,036	12,4	67	81,2	9,0	3,8	0,4	3,6	C _{14,4} H _{19,1} O _{0,4} S _{0,2} N _{0,06}

* В экспериментальной работе принимали участие Е. П. Кошурникова и Т. И. Травочкина.

хотя и в очень малых количествах, соединения неорганических элементов. В данном случае речь идет не о минеральных примесях, попадающих в топлива извне с водой и пылью, или грубых взвешенных загрязнений (окислы металлов), уносимых из аппаратуры, которые в значительной мере удаляются при отстаивании или фильтрации топлива (макропримеси), а о тех минеральных соединениях, которые находятся в топливах в виде так называемых микроэлементов. Однако и упомянутые выше внешние загрязнения могут в тонковзвешенном или коллоидном состоянии сохраняться в топливе после отстоя и фильтрации.

Наличие микроэлементов в нефти непосредственно связано с ее происхождением или залеганием в породах. В некоторых нефтях содержание их достигает значительных величин. Предполагалось, что, поскольку между зольностью и смолистостью нефтей имеется пропорциональная зависимость, зольные элементы связаны именно со смолами нефтей. Однако наряду с этой закономерностью отмечены и факты наличия высокозольных, но малосмолистых нефтей и наоборот [74], что указывает на различные химические источники микроэлементов в нефтях.

В наибольших количествах в золе нефтей (до 90%) присутствуют Ca, Mg, Fe, Al и Si, т. е. элементы, попадающие из воды, пород или аппаратуры. Кроме того, в нефтяной золе обнаружены Ba, Cu, Na, Sn, Co, Cr, Ge, Mn, Pb, Ti, Zn, Au, Be, Cd, As, Li, Mo, P, Ag, Rb, K и др. [74, 119—122].

Наиболее характерны для нефтей, однако, не те элементы, которые содержатся в большем количестве. По распространенности в нефтях элементы (металлоиды и металлы) приблизительно располагаются так (в порядке уменьшения): S, O, N, V, P, K, Ni, I, Si, Ca, Fe, Mg, Na, Al, Mn, Pb, Ag, Au, Cu, Ti, U, Sn, As. В некоторых нефтях ванадия содержится до 240 *г/т*. На промышленное использование нефтяного ванадия имеются патенты [74].

В какой форме указанные элементы, в том числе металлы, находятся в нефти, не установлено. Предполагают, что ванадий содержится в составе порфиринового ядра или в виде комплексов с порфирином. По другим взглядам, происхождение ванадия в нефтях вторичное и объясняется приносом его в виде сульфидов из окружающих пород [74]. Количество ванадия в нефти пропорционально содержанию в ней смол, особенно много его в асфальтах, что делает вероятным предположение о непосредственной связи ванадия с асфальтенами [124]. Магний, возможно, происходит из хлорофилла растений, из морских водорослей, послуживших материалом для образования нефти [74]; допускается также содержание металлов в виде солей нефтяных или минеральных кислот [72]. Многие металлы, очевидно, не обнаружены в золах нефтей вследствие летучести их соединений и потери при озолении.

Металлы, тем или иным путем попавшие в нефть и сохраняющиеся в ней в виде мелкодисперсных взвесей или коллоидных растворов, при переработке нефти концентрируются главным образом

в остаточных продуктах. Однако нельзя отрицать и присутствие их в дистиллятах [72, 93], поскольку исследованиями показано, что разнообразные металлы постоянно сопровождают углеводороды топлив в виде хотя бы ничтожных примесей. Так, в топливных дистиллятах установлено наличие Fe, Ni, Al, Na, Ca, Cu, Mg, Mn, Pb и других металлов [119, 125].

Зольность товарных топлив ограничивается стандартами. Для реактивных топлив она не должна превышать 0,03%, для дизельных 0,01—0,02%. Фактическое количество золы в товарных топливах * составляет (в % на топливо): 0,001—0,002 в ТС-1; 0,01—0,03 в Т-1; 0,001—0,005 в дизельном топливе. Данные о составе золы некоторых образцов товарных топлив содержатся в работах [125]. Эти данные показывают, что наибольшую долю зольных элементов топлив составляют Si, Fe, Cu, Pb, Na, Ca. Относительное содержание элементов в золе из различных образцов топлива одного и того же типа может иногда заметно различаться, по-видимому, в зависимости как от сырья, так и от технологических особенностей получения или условий хранения.

Металлы, как указано выше, могут входить в состав смолистых соединений топлив, но могут находиться и в виде коллоидного раствора (окислов, сульфидов) и удерживаться в этом состоянии именно смолистыми веществами.

При окислении топлив в отсутствие металлов в стеклянном сосуде образующиеся продукты могут содержать некоторое количество золы с различными металлами. Так, зольность осадка, полученного при 200°С из топлива Т-1, равна 6,4%, и в нем содержится 0,01—0,02% Ba, Cu, Ti, Fe и 0,05% Al и Mg. В данном случае эти металлы могли попасть в золу только из самого топлива.

Итак, в товарных топливах содержатся различные металлы, и больше всего их в вышекипящих топливных фракциях — керосино-газойлевыми и дизельными. Влияние металлов на химические изменения топлив рассмотрено ниже (стр. 75, 89, 95).

ЛИТЕРАТУРА

1. World Petr. repot, 9, № 2, 22 (1963).
2. International Petroleum Encyclopaedia, Petr. Publ. Co., Oklahoma, 1970.
3. Oil & Gas J., 63, № 52, Т-32 (1965); NPN Fact book Issue, Mid-May, 1968.
4. Паушкин Я. М., Химия реактивных топлив, Изд. АН СССР, 1962.
5. Нефедов Д. И., Лещинер Л. Б., Топливные системы современных самолетов, Воениздат, 1964.
6. Николаева В. Г., Машин А. Г. и др., VII Мировой нефтяной конгресс, т. VII, Мехико, 1967, стр. 57; Хербст У., Хакала Н., там же, стр. 67.
7. Лосиков Б. В., Фатьянов А. Д., Микулин Ю. В., Александрова Л. А., Топлива для стационарных и судовых газовых турбин, Изд. «Химия», 1970.
8. Панютин П. С., Химия горючих и смазочных материалов, ч. 1, Изд. Академии механизации и моторизации РККА, 1939.

* По данным А. М. Фэмпиной.

9. Россини Ф. Д., Мэйр Б. Д., Стрейф А. Д., Углеводороды нефти, Гостоптехиздат, 1957.
10. Sachanen A. N., The chemical constituents of petroleum products, New York, 1945.
11. Химический состав нефтей и нефтяных продуктов, под ред. Р. А. Вирабяна, ННТ СССР, ОНТИ, 1935.
12. Советские нефти, под ред. А. С. Великовского и С. Н. Павловой, Гостоптехиздат, 1947.
13. Рожков И. В., Нефтепродукты, справочник под ред. Б. В. Лосикова, Изд. «Химия», 1966, гл. 1.
14. Энглин Б. А., в кн. «Моторные топлива, масла и жидкости», под ред. К. К. Папок и Е. Г. Семенидо, т. 1, гл. IX, Гостоптехиздат, 1953.
15. Забрянский Е. И., Зарубин А. П., Диффузионная стойкость и воспламеняемость моторных топлив, Изд. «Химия», 1965.
16. Моторные топлива, масла и жидкости, под ред. К. К. Папок и Е. Г. Семенидо, т. 1, Гостоптехиздат, 1957.
17. Шевченко Е. Ф., Химия и технология топлив и масел, № 4, 8 (1968).
18. Америк Б. К., Казьмин Г. И. и др., ННТ, Сер. «Нефтепереработка», № 2, 3 (1960).
19. Энглин Б. А., в кн. «Моторные, реактивные и ракетные топлива», под ред. К. К. Папок и Е. Г. Семенидо, гл. XIII, Гостоптехиздат, 1962.
20. Россини Ф. Д., Нефтехимия, 7, № 6, 906 (1967).
21. Рожков И. В., Корнилова Е. Н., Энглин Б. А., Азерб.нефт. хоз., № 1, 34 (1958).
22. Левченко Е. С., Пономарева Е. А., Несмеянова Т. С., Мирский Я. В., Химия и технология топлив и масел, № 8, 9 (1960).
23. Старобинец И. С., Чапала И. Д., Шевченко В. Ф., Нефтепереработка и нефтехимия, № 2, 2 (1968).
24. Berti V., JIardi A., Nuzzi M., The seventh world petroleum congress proceedings, Mexico, 1967, symp. 23.
25. Ландсберг Г. С., Казанский Б. А. и др., Определение индивидуального углеводородного состава бензинов прямойгонки комбинированным методом, Изд. АН СССР, 1959.
26. Петров А. Д., Химия моторных топлив, Изд. АН СССР, 1953.
27. Солодков В. Н., Воробьева Н. С., Михновская А. А., Петров Ал. А., Нефтехимия, 7, № 4, 511 (1967).
28. Багрий Е. И., Санин П. И., Воробьева Н. С., Петров Ал. А., Нефтехимия, 7, № 4, 515 (1967).
29. Гуреев А. А., Применение автомобильных бензинов, Изд. «Химия», 1972.
30. Ноткин Д. И., Нефтехимия, 7, № 5, 651 (1967).
31. Павлова С. Н., Дрицкая З. В. и др., Нефти восточных районов СССР, Гостоптехиздат, 1962.
32. Федоров В. С., Николаева В. Г., Америк Б. К., Светозарова О. И., Исследования грозненских бензинов, Гостоптехиздат, 1958.
33. Гуреев А. А., Соболев Е. П. и др., Химия и технология топлив и масел, № 7, 44 (1970).
34. Топчиев А. В., Мусаев И. А., Гальперн Г. Д., Труды Института нефти АН СССР, Изд. АН СССР, т. XII, 1958.
35. Маншилин В. В., Агафонов А. В. и др., Химия и технология топлив и масел, № 3, 1 (1963).
36. Гамид-заде Г. А., Гутман И. Р., Шульгина Е. М., Новости нефтяной и газовой техники, Сер. «Нефтепереработка и нефтехимия», № 12, 3 (1961).
37. Соколов Ю. Ф., Котова В. Н., Труды БашНИИ, вып. IV, Гостоптехиздат, 1966, стр. 11.
38. Роберт Ю. А., Забрянский Е. И., Химия и технология топлив и масел, № 11, 57 (1959).
39. Маслянский Г. Н., Бурсан Н. Р. и др., Химия и технология топлив и масел, № 9, 1 (1960).

40. Лосиков Б. В., Пучков Н. Г., Энглин Б. А., Основы применения нефтепродуктов, Гостоптехиздат, 1959.
41. Мамедалиев Г. М., Рзаева Ф. Д., в сб. «Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций», под ред. М. М. Кусакова и др., Изд. АН СССР, 1957, стр. 369.
42. Дорогочинский А. З., Мельникова Н. П., в сб. «Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций», под ред. М. М. Кусакова и др., Изд. АН СССР, 1957, стр. 402.
43. Nixon A., Autoxidation and antioxidants, Interscience Publisher, v. 2, New York—London, 1962, p. 693.
44. Топчиев А. В., Исследование углеводородного состава керосиновых фракций некоторых нефтей Советского Союза. Доклад на IV Международном нефтяном конгрессе в Риме, Изд. АН СССР, 1955.
45. Collis M., Belenyssey L., Chem. Eng. Data, 7, № 2, 311 (1962).
46. Розенберг И. М., Генех И. С., Никитина П. В., Азерб. нефт. хоз., № 12, 18 (1953).
47. Рагозин Н. А., Реактивные топлива, Гостоптехиздат, 1963.
48. Зрелов В. Н., в кн. «Моторные топлива, масла и жидкости», под ред. К. К. Папок и Е. Г. Семенидо, изд. 3-е. т. 1, гл. XIV, Гостоптехиздат, 1957.
49. Drogemüller E., Nelson R., SAE Annual Meeting Preprints, 486 (1958).
50. Nixon A., Minor H., Ind. Eng. Chem., 48, № 10, 1909 (1956).
51. Багрий Е. И., Амосова Е. И., Санин П. И., Нефтехимия, 7, № 5, 665 (1967).
52. Гала С., Кураш М., Ланда С., Нефтехимия, 6, № 1, 3 (1966).
53. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., ЖПХ, 26, № 10, 1039 (1953).
54. Мамедалиев Г. М., Рзаева Ф. Д., Изв. АН СССР, № 7, 3 (1952).
55. Глушнев В. Е., Непряхина А. В., Андреева Т. П., Труды Института нефти АН СССР, т. 4, Изд. АН СССР, 1954, стр. 38.
56. Раппопорт И. Б., Миловидова Н. В., Каржев В. И., Химия и технология искусственного жидкого топлива и газа, Труды ВНИГИ, вып. 4, Гостоптехиздат, 1952, стр. 204.
57. Хейфец Б. М., Миловидова Н. В., Раппопорт И. Б., Химия и технология топлив, № 2, 35 (1956).
58. Тимофеева Е. А., Петряева Г. С., Шуйкин Н. И., Нефтехимия, 3, № 4, 578 (1965).
59. Паушкин Я. М., Химический состав и свойства реактивных топлив, Изд. АН СССР, 1958.
60. Landa S., Current Sci., 32, № 11, 485 (1963).
61. Брукс Б. Г., Бурд С. Е., Куртц С. С., Шмерлинг Л., Химия углеводородов нефти, Гостоптехиздат, 1958.
62. Чертков Я. Б., Современные и перспективные углеводородные реактивные и дизельные топлива, Изд. «Химия», 1968.
63. Севастьянова Г. В., Санин П. И. и др., Нефтехимия, 7, № 5, 695 (1967).
64. Шимонаев Г. С., в кн. «Моторные топлива, масла и жидкости», под ред. К. К. Папок и Е. Г. Семенидо, т. 1, гл. XII, Гостоптехиздат, 1957.
65. Николаева В. Г., Зверева Е. В., в сб. «Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций», под ред. М. М. Кусакова и др., Изд. АН СССР, 1957, стр. 467.
66. Березина Р. М., Кузнецов Е. Г. и др., Нефтепереработка и нефтехимия, № 2, 14 (1968).
67. Вайсберг К. М., Шабашин Н. И., Круглов Э. А., Шмелева М. А., Химия и технология топлив и масел, № 4, 4 (1966).
68. Казанский Б. А., Ландсберг Г. С. и др., Изв. АН СССР, Сер. физ., 18, 704 (1954).
69. Сергиенко С. Р., Высокомолекулярные соединения нефтей, Гостоптехиздат, 1953.

70. Большаков Г. Ф., Глебовская Е. А., Гетероорганические соединения реактивных топлив, Гостоптехиздат, 1962.
71. Чертков Я. Б., Неуглеводородные соединения в нефтепродуктах, Изд. «Химия», 1964.
72. Гурвич Л. Г., Научные основы переработки нефти, Гостоптехиздат, 1940.
73. Маркусон И., Асфальт, Изд. Совета по нефтяной промышленности, 1926; Marcusson I., Chem.-Ztg., 581 (1915).
74. Добрянский А. Ф., Геохимия нефти, Гостоптехиздат, 1948, 1961.
75. Чертков Я. Б., Спиркин В. Г., Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллятов, изд. «Химия», 1971.
76. Ивченко Е. Г., Севастьянова Г. В., Сернистые и высокосернистые нефти Башкирской АССР, Справочник, Гостоптехиздат, 1963.
77. Бутков Н. А., Лавровский К. П., Восточная нефть, № 1, 29 (1939).
78. Скрипник Е. И., в сб. «Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах», под ред. Р. Д. Оболенцева, т. I, Изд. БашФАН СССР, 1959, стр. 43.
79. Агафонов А. В., Абаева Б. Т., Окнишев Н. Д., в кн. «Химия сера- и азоторганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах», под ред. Р. Д. Оболенцева, т. III, Изд. БашФАН СССР, 1960, стр. 183.
80. Оболенцев Р. Д., VII Мировой нефтяной конгресс, Мехико, 1967, Симпозиум 23.
81. Заславский Ю. С., Крейн С. Э., Шнеерова Р. Н., ЖФХ, 24, вып. 10, 1815 (1955).
82. Рубинштейн И. А., Соболев Е. П., Химия и технология топлив и масел, № 1, 45 (1965).
83. Reid E., Organic chemistry of bivalent Sulfur, v. I, II, New York, Chemical Publishing Co, 1957.
84. Thompson C., Colleman H., Smith H., Anal. Chem., 27, № 2, 175 (1955).
85. Оболенцев Р. Д., в сб. «Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах», под ред. Р. Д. Оболенцева, т. I, Изд. БашФАН СССР, 1958, стр. 8.
86. Оболенцев Р. Д., Айвазов Б. В., там же, стр. 19.
87. Большаков Г. Ф., Глебовская Г. А., Каплан З. Г., Инфракрасные спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений, Изд. «Химия», 1967.
88. Зрелов В. Н., в кн. «Моторные, реактивные и ракетные топлива», под ред. К. К. Папок и Е. Г. Семенидо, гл. XXI, изд. 4-е, Гостоптехиздат, 1962.
89. Свойства реактивных топлив, получаемых из сернистых нефтей, под ред. К. Н. Плетнева, изд. ЦНИИТЭнефтехим, 1967.
90. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., ЖПХ, 31, вып. 9, 1384 (1958).
91. Рубинштейн И. А., Соболев Е. П., Клейменова З. А., в сб. «Химия сера- и азоторганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах», под ред. Р. Д. Оболенцева, т. III, Изд. БашФАН СССР, 1960, стр. 469.
92. Рубинштейн И. А., Лосиков Б. В., Соболев Е. П., Зайчик М. Г., в сб. «Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах», под ред. Р. Д. Оболенцева, т. II, Изд. БашФАН СССР, 1959, стр. 304.
93. Наметкин С. С., Химия нефти, ГОНТИ, 1939.
94. Рыбак Б. М., Нафтеновые кислоты, Гостоптехиздат, 1948.
95. Разумов Н. В., Нефт. хоз., № 5, 37 (1948).
96. Саблина З. А., Гуреев А. А., Химия и технология топлив, № 7, 61 (1956).
97. Чертков Я. Б., Шишкина М. В., Афанасьева Н. А., ЖПХ, 35, вып. 11, 460 (1962).

98. Саханен А. Н., Переработка нефти, Гостоптехиздат, 1947.
99. Азингер Ф., Введение в нефтехимию, Гостоптехиздат, 1961.
100. Дирихс А., Кубичка Р., Фенолы и основания из углей, Гостоптехиздат, 1958.
101. Черножуков Н. И., Крейн С. Э., Лосиков Б. В., Химия минеральных масел, Гостоптехиздат, 1951.
102. Thompson C., Coleman H., Hopkins R., Rall H., The seventh world petroleum congress proceedings., Mexico, 1967, symp. 23.
103. Robinson J., Soc. Chem. Ind., 232 (1899).
104. Лихущин Н. П., Шхиян С. Х., Труды АЗНИИ, Сборник работ по вопросам нефтепереработки, Баку, 1938.
105. Ефимова А. Н., Шатунова А. М., Вольф М. Б., в кн. «Химия сера- и азоторганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах», под ред. Р. Д. Оболенцева, т. III, Изд. БашФАН СССР, 1960, стр. 299.
106. Нуманов И. У., Чайко В. П., Скобелина А. И., Спешилова Т. В., в сб. «Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах», т. IV, Гостоптехиздат, 1961, стр. 129.
107. Heines W., Cook G., Dinneen G., The seventh world petroleum congress proceedings, Mexico, 1967, symp. 23.
108. Корвин А., V Международный нефтяной конгресс, т. IV, Гостоптехиздат, 1961, стр. 45.
109. Безингер Н. Н., Гальперн Г. Д., Савостьянова Т. П., в сб. «Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах», под ред. Р. Д. Оболенцева, т. II, Изд. БашФАН СССР, 1959.
110. Абдурахманов М. А., Рябова И. Д., в сб. «Химия сера- и азоторганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах», под ред. Р. Д. Оболенцева, т. III, Изд. БашФАН СССР, 1960, стр. 207.
111. Саханов А. Н., Васильев Н. А., Нефт. хоз., № 9, 334 (1927).
112. Саблина З. А., Гуреев А. А., Химия и технология топлив и масел, № 7, 33 (1960).
113. Энглин Б. А., Клопов Б. Н., Степанова Л. С., Резвина С. А., ЖПХ, 32, вып. 12, 2733 (1959).
114. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., ЖПХ, 18, вып. 12, 1332 (1955).
115. Гуцалюк В. Г., Яценко Э. А., Невский В. М., Кожинский И. С., Труды Института химических наук АН КазССР, т. 11, 1964, стр. 122.
116. Hilman E., Barnett S., ASTM Proc., 37, № 11, 559 (1937).
117. Чертков Я. Б., Большаков Г. Ф., Гулин Е. И., Топлива для реактивных двигателей, Изд. «Недра», 1964.
118. Woodle R., Chandler W., Ind. Eng. Chem., 44, № 11, 2591 (1952).
119. Milner O., Glass J., Kirchner I., Youric C., Anal. Chem., 24, № 11, 1728 (1952).
120. Thomas W., The science of petroleum, v. VII, London, 1938, p. 105.
121. Murrey M., Plagge H., Proc. Am. Chem. Inst., 3, № 29, 84 (1949).
122. Russel R., Anal. Chem., 20, № 4, 296 (1948).
123. Ромм И. И., ДАН СССР, 51, № 1 (1946).
124. Большаков Г. Ф., Химия и технология нефти, № 10, 48 (1964).
125. Зрелов В. Н., Маринченко Н. И., Нефтепереработка и нефтехимия, № 7, 5 (1968).
126. Красавченко М. И., Михновская А. А., Никитина Н. В., Цедилина А. Л., Петров Ал. А., Нефтехимия, 9, № 5, 651 (1969).
127. Розенберг Л. М., Ушакова Л. Б., Генек И. С., Унгер Ф. Г., Смирнов Б. А., Заботова Т. А., Сосулина Л. А., Полякова А. А., Санин П. И., Нефтехимия, 9, № 3, 331 (1969).
128. Федоров В. В., Нефтехимия, 11, № 3, 345 (1971).

ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТОПЛИВ ПРИ ХРАНЕНИИ И В ТОПЛИВНОЙ СИСТЕМЕ ДВИГАТЕЛЕЙ

ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТОПЛИВ ПРИ ХРАНЕНИИ

При хранении и транспортировании топлива соприкасаются с воздухом; только в специальных случаях топлива хранят под слоем инертного газа или под защитными пленками, наносимыми на поверхность топлива в виде эмульсий или пены. Поэтому химические изменения топлив при хранении вызваны почти всегда их окислением кислородом воздуха.

Скорость и глубина окислительных превращений топлив зависят от многих факторов, главными из них являются температура, свет, концентрация кислорода и наличие катализаторов и ингибиторов. Некоторые исследователи считают обязательным условием наличие влаги [38], поскольку состав продуктов окисления в условиях различной влажности резко различается [3, 39]. Установлено также, что на процесс окисления действуют микроорганизмы [3, 40]. Углеводороды при этом подвергаются асфальтизации и частично глубокому окислению [3, 41]. Интерес к микроорганизмам объясняется, в частности, их влиянием на эксплуатационные свойства топлив для реактивной авиации.

Химические изменения углеводов топлив. Окислению при хранении подвергаются углеводороды всех типов, но с различной скоростью. Различно также направление реакций окисления, а следовательно, и состав конечных продуктов окисления в зависимости от того, какие углеводороды преобладают в топливе и каков их молекулярный вес.

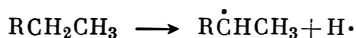
Не имея возможности подробно рассматривать исследования по окислению углеводов в жидкой фазе, сошлемся на классические работы в области окисления молекулярным кислородом [1—4] и наиболее интересные монографии и обзоры по вопросу жидкофазного окисления углеводов [5—12]. В задачу автора входит лишь краткое изложение основных выводов этих исследований и принятых в данное время представлений о механизме аутоокисления углеводов.

Под аутоокислением (самоокислением, медленным горением) первоначально понимали самопроизвольное взаимодействие веществ с молекулярным кислородом в отличие от принудительного окисления, вызываемого подводом энергии к окисляемому веществу. Впоследствии этот термин распространился на все процессы окисления молекулярным кислородом, развивающиеся под действием внутренней энергии системы [5]. Индивидуальные углеводороды,

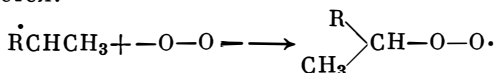
нефтепродукты и сама нефть способны к самопроизвольному окислению кислородом воздуха. В настоящее время аутоокисление принято объяснять на основании перекисной теории и цепного механизма [13—18]. Согласно этим представлениям, общая схема окисления включает элементарные стадии: зарождение цепи (образование первичных свободных радикалов), продолжение цепи (образование пероксирадикалов $ROO\cdot$ и промежуточной гидроперекиси $ROOH$), разветвление цепи (распад гидроперекиси на свободные радикалы) и обрыв цепи (рекомбинация радикалов $ROO\cdot$).

Возникновение окислительных цепей и активация молекулярного кислорода, по современным представлениям, происходят в результате образования свободных радикалов и атомов, которые, обладая высокой реакционной способностью, вовлекают в реакцию молекулярный кислород. Этими представлениями наиболее полно объясняются известные особенности процесса аутоокисления, они лучше всего согласуются с экспериментальными данными и позволяют в определенной степени управлять процессом.

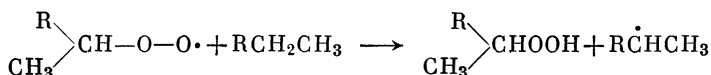
Согласно упомянутым взглядам, начало и развитие аутоокисления углеводородов можно представить протекающими в следующем порядке. Свободные радикалы могут образоваться в результате термического или фотохимического (освещение солнцем, прямым светом) воздействия, взаимодействия с растворенным кислородом, а также химической реакции с каким-либо индуцирующим веществом:



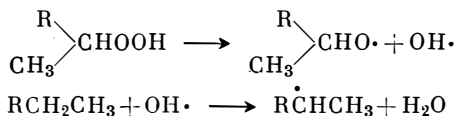
Образовавшийся активный свободный радикал взаимодействует с молекулой кислорода, причем одна связь между ее атомами предварительно разрывается:



Образуется перекисный радикал, очень активный и неустойчивый, не определяемый обычным анализом. Он сразу вступает в реакции с новой молекулой исходного (или другого) углеводорода с получением молекулы гидроперекиси и нового радикала, который вновь реагирует с кислородом, продолжая окислительную цепь:



Распад гидроперекисей приводит к возникновению новых активных радикалов, дающих начало разветвлению окислительных цепей:



Далее опять образуется гидроперекись.

Это — реакции вырожденного разветвления (продолжение цепей в результате диссоциации на радикалы устойчивых частиц промежуточных продуктов реакции в отличие от продолжения их от первичных активных центров; по сравнению с последней реакцией вырожденное разветвление протекает замедленно [18]).

Следовательно, при аутоокислении возникновение реакционных цепей и образование перекисей происходит в результате двух процессов — активации исходного углеводорода и распада первично образовавшихся перекисей.

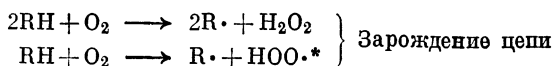
Перекиси являются промежуточным молекулярным продуктом реакции аутоокисления углеводородов, обуславливающим самоускоряющийся характер этого процесса. В первый период окисления — период индукции происходит накопление перекисей (скорость этого процесса незначительна). При развитии и разветвлении окислительных цепей скорость окисления заметно возрастает.

Перекисные радикалы $\text{ROO}\cdot$ способны не только взаимодействовать с молекулами углеводородов, но и подвергаться внутримолекулярной перегруппировке с образованием устойчивых алкильных перекисей, распаду с получением новых свободных радикалов [10], а затем соответствующих промежуточных продуктов. Поэтому наряду с гидроперекисями могут образовываться (в зависимости от состава окисляющейся смеси и условий окисления) циклические или полимерные перекиси, окиси углеводородов и т. д.

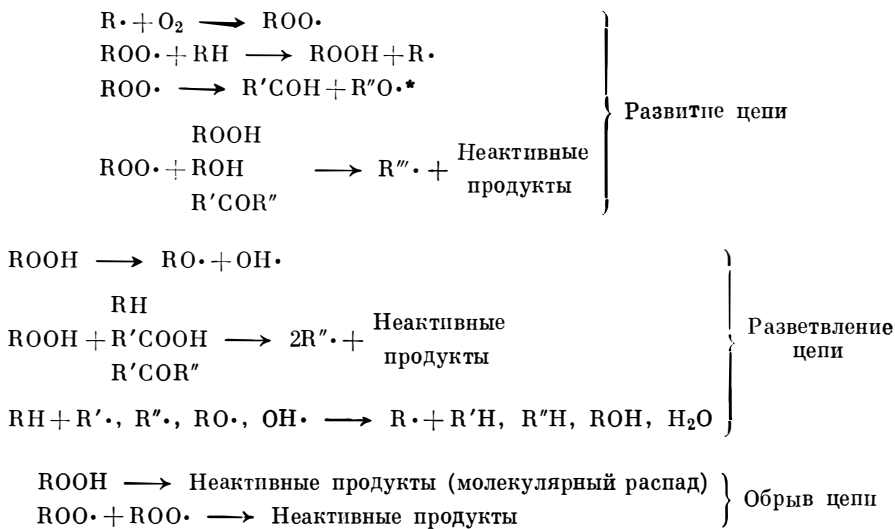
Следовательно, единственным первичным промежуточным продуктом окисления углеводородов можно считать перекисный радикал [10], в результате дальнейших превращений которого образуются первичные молекулярные продукты.

Исследования [15] показали, что существуют и другие элементарные реакции, дополняющие стадии зарождения и развития цепей. Обрыв цепей может происходить в результате образования из неустойчивых промежуточных продуктов устойчивых соединений, выбывающих из реакции в качестве конечного продукта, а также столкновения с какой-либо поверхностью (стенкой сосуда, частицей устойчивого соединения).

Гидроперекиси, как и другие промежуточные молекулярные продукты реакции, претерпевают различные превращения в зависимости от их строения и условий реакции. Эти превращения приводят к образованию сложной смеси устойчивых конечных продуктов реакции. В общей форме механизм окисления выражают последовательными элементарными реакциями [15]:



* Недавно открытые элементарные реакции зарождения и развития цепей [15].



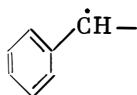
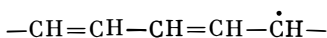
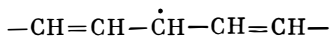
Однако фракции нефтяных топлив представляют собой чрезвычайно сложную смесь углеводородов и их производных, поэтому процесс их взаимодействия с кислородом в различных условиях требует еще кропотливого изучения. Закономерности окисления углеводородов различного строения описаны в работах [4—7, 10], а также в работах, посвященных тем или иным сторонам проблемы окисления углеводородов [19—32].

Углеводороды различных химических групп в зависимости от их строения имеют большую или меньшую склонность к аутоокислению. Наиболее подвержены окислению те углеводороды, в которых (вследствие особенностей строения) облегчена делокализация остающегося неспаренного электрона. Это прежде всего молекулы с системой сопряженных π -связей (двойных связей непредельных углеводородов, связей атомов углерода или гетероатомов в бензольном кольце). Аналогичный, хотя и меньший эффект, имеет место при сопряженных σ - π - или σ - σ -связях [24].

Эффект сопряжения и повышенная химическая активность соединений, в которых он проявляется, объясняются взаимодействием обобществленных π -электронов одной или нескольких сопряженных двойных связей; в результате большой подвижности π -электронов происходит их смещение по всей сопряженной системе и электронное облако рассредоточивается.

Отрыв атома водорода при окислении углеводорода происходит с образованием такого радикала, строение которого представляет наибольшие возможности для делокализации остающегося неспаренного электрона, т. е. наибольшие возможности сопряжения с π - или σ -электронами, поскольку при этом образуется радикал с наименьшей энергией и, следовательно, наиболее устойчивый. Так, легче

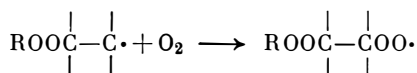
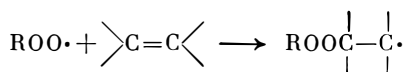
всего при окислении углеводов образуются следующие радикалы:



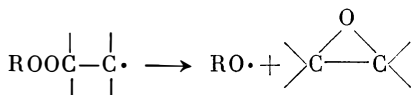
Поэтому наиболее легко подвергаются окислению алкадиены с сопряженными двойными связями, ароматические углеводороды с двойной связью, в боковой цепи CH_2 -группы в непредельных углеводородах по соседству с двойной связью, а из насыщенных — углеводороды с третичными и вторичными атомами углерода в молекуле.

Кроме легкости сопряжения связей на склонность к окислению влияют и другие особенности строения углеводородов — молекулярный вес заместителя, стерические факторы (зависящие от размера и формы радикала), полярность связей и др. [16, 24].

Для некоторых непредельных углеводородов (типа стирола) наряду с отрывом атома водорода характерны и другие реакции перекисных радикалов — присоединение их по двойной связи с последующим присоединением кислорода и образованием полипероксидов [16]:



Многие олефины при окислении образуют также некоторое количество эпоксидов [10]:



Непредельные углеводороды с сопряженными двойными связями могут давать при окислении циклические перекиси (циклодиены образуют эндоциклические перекиси) [10] и полимерные перекиси. Поэтому окисление непредельных углеводородов часто сопровождается образованием продуктов полимеризации.

Развитие цепной реакции зависит от скорости реакций продолжения и разветвления цепей, т. е. от накопления в системе промежуточных продуктов — гидроперекисей. В результате быстрому развитию реакции в целом способствует наличие в окисляющейся смеси соединений, которые могут легко образовывать первичные центры реакции, что приводит к быстрому накоплению гидроперекисей.

В свете этих общих положений можно рассмотреть и окисление углеводов, составляющих товарные топлива.

Как следует из вышеизложенного, из углеводов, присутствующих в топливах, наиболее легко окисляются непредельные, причем в зависимости от строения углеводородного скелета и расположения двойной связи скорость окисления различна. Углеводы с сопряженными двойными связями (алифатические или циклические), а также с одной двойной связью в боковой цепи, связанной с ароматическим ядром, относят к инициаторам окисления остальных групп углеводов в топливах, так как, поставляя первичные центры окисления — радикалы, они способствуют быстрому накоплению гидроперекисей и разветвлению цепей. Далее следуют циклены, имеющие одну двойную связь в цикле, диены с удаленными связями и олефины.

Углеводороды других химических групп окисляются во много раз труднее, но склонность их к окислению в значительной мере определяется строением и молекулярным весом.

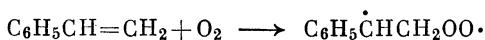
Парафиновые углеводороды по окисляемости близки к нафтеновым [4]. Ароматические углеводороды с боковыми цепями, так же как и полициклические, где циклы соединены алифатическим мостиком, окисляются сравнительно легко, а углеводороды без боковых цепей (особенно моноциклические) весьма стойки к воздействию кислорода (нет возможностей для рассредоточения нечетного электрона).

С увеличением молекулярного веса склонность предельных углеводов к окислению повышается. (Это относится и к ароматическим углеводам. Установлено, что низкомолекулярные диены окисляются активнее высокомолекулярных.) Окислению способствуют также число и длина боковых цепей, присутствие в цепях третичного атома углерода, несимметричность молекулы. Четвертичный атом углерода, наоборот, снижает окисляемость углеводов.

Состав продуктов окисления углеводов обусловлен строением образующихся перекисей и исходных углеводов (т. е. местом атаки перекисного радикала). Образование гидроперекисей при отрыве атома водорода пероксирадикалом происходит без изменения углеродного скелета исходного углеводорода.

На основании экспериментально доказанного строения перекисей, выделенных при окислении различных углеводов топлив [5, 9], установлены определенные закономерности в направлении действия перекисного радикала и строении образующихся перекисей.

Атака радикала направлена по С—Н-связи, если она имеется, с образованием гидроперекисей [4,5,9]. Кроме того, при окислении непредельных углеводов иногда происходит и присоединение кислорода по месту двойной связи [20, 21], например в стироле [9]:



Из различных С—Н-связей легче всего воспринимают атаку пероксирадикала [5, 9]: у непредельных углеводов — связь, соседняя с двойной; у предельных углеводов — С—Н-связь у третичного атома С, в том числе у нормальных парафиновых углеводов, — все вторичные С—Н-связи с равной вероятностью; у нафто-ароматических — связь метиленовой группы, непосредственно соединенной с ароматическим кольцом; у алкилзамещенных ароматических — С—Н-связь в α -положении к ароматическому кольцу; у углеводов типа дифенилметана — С—Н-связь в алифатическом мостике, соединяющем ароматические кольца.

Состав и характер продуктов жидкофазного окисления углеводов, даже индивидуальных, очень многообразен и сложен. Образующиеся первичные перекиси кроме основной реакции распада на радикалы, приводящей к разветвлению цепей, могут претерпевать различные превращения, главными из которых являются [4, 5, 10, 15]:

- распад гидроперекисей с образованием спиртов, альдегидов и кетонов (в основном одноатомных гидроперекисей);

- окислительный распад через промежуточное образование многоатомных перекисей с последующим окислением продуктов распада в кислоты и оксикислоты;

- окисление гидроперекисями молекул исходного вещества;

- повторное окисление гидроперекисями, инициированное уже возникшей перекисной группой;

- внутримолекулярная перегруппировка с образованием перекисей иного строения;

- конденсация с карбонильными соединениями с образованием оксиалкильных перекисей;

- полимеризация и сополимеризация с сохранением перекисной группы.

В зависимости от химического характера окисляющегося углеводорода, глубины его превращения и условий в продуктах реакции могут преобладать те или иные кислородсодержащие соединения. В продуктах окисления парафиновых углеводов, а также циклических углеводов с длинными боковыми цепями преобладают вещества кислотного характера, тогда как при окислении циклических углеводов с короткими боковыми цепями увеличивается количество продуктов конденсации и уплотнения [4]. Главными продуктами окисления непредельных углеводов являются смолистые вещества — как результат окислительной полимеризации и накопления соединений кислотного характера.

Образование продуктов уплотнения, а также низкомолекулярных продуктов окисления (низших кислот, воды, углекислого газа и др.) характерно для более глубоких стадий окисления углеводов.

Практически углеводороды различных групп окисляются не порознь, а в смеси друг с другом, причем одни из них инициируют, другие тормозят окисление остальных. Тормозящее действие оказывают также некоторые образующиеся продукты окисления.

Поэтому установить единые и твердые закономерности окисления таких смесей — задача очень сложная.

При исследовании искусственно составленных смесей различных углеводов [4] обнаружено, что ароматические углеводороды защищают от окисления нафтеновые углеводороды и что в зависимости от строения добавляемых ароматических углеводородов для такой защиты требуется различная их концентрация (1—10% для углеводов без боковых цепей и более 20% для углеводов с боковыми цепями). Гомологи нафталина и вообще полициклические углеводороды обладают большей защитной способностью, чем гомологи бензола. Нафтенно-ароматические углеводороды уменьшают склонность нафтенных и парафиновых к образованию продуктов кислотного характера, но способствуют накоплению продуктов конденсации. Скорость окисления смесей нафтенных и парафиновых углеводов пропорциональна их концентрации. При добавлении непредельных углеводов к смесям углеводов остальных групп их окисляемость резко увеличивается, особенно при концентрации непредельных в смеси более 10%. Наиболее активные непредельные углеводороды даже в ничтожных концентрациях вызывают интенсивное смолообразование в сравнительно инертной массе остальных углеводов. Направление и скорость окисления исходной смеси могут заметно изменять накапливающиеся молекулярные продукты окисления, так как радикалы этих продуктов тоже участвуют в реакции. Продукты окисления оказывают влияние и вследствие возрастания роли полярных факторов, потому что они содержат полярные группы, а также вследствие возможного образования водородных связей.

Среди конечных продуктов окисления присутствуют соединения с меньшим числом атомов, чем в исходном углеводороде, так как глубокие стадии окисления сопровождаются разрывом C—C-связей. Упрощенно последовательность превращений при окислении углеводов может быть выражена схемой [15]:



Химические изменения неуглеводородных соединений топлив. В химических превращениях топлив при хранении принимают участие и их неуглеводородные составляющие. Такие превращения изучены очень мало. Но несомненно, что соединения, получающиеся при этом, взаимодействуют с соединениями, образующимися при окислении углеводов, усложняя состав конечных продуктов. Присутствие неуглеводородных соединений влияет и на скорость окисления углеводов, ускоряя или замедляя процесс на первых его стадиях.

Как следует из рассмотренного выше (см. гл. 1) состава топлив, основными неуглеводородными примесями бензинов являются сернистые соединения и органические кислоты; в вышекипящих топливах, кроме того, содержатся значительные количества смолистых

веществ. Фенолы и нафтолы присутствуют главным образом в продуктах крекинга.

Из возможных в топливе сернистых соединений наиболее реакционноспособны меркаптаны, особенно ароматические (тиофенолы). Они могут служить инициаторами окислительных процессов в топливах, содержащих только предельные углеводороды, давая начало окислительным цепям. Продукты окисления меркаптанов склонны к дальнейшим превращениям, приводящим к конденсации и уплотнению молекул. Вследствие легкой окисляемости меркаптаны даже при умеренных условиях образуют сульфоновые кислоты [33—36], являющиеся сильными коррозионными агентами. Коррозия металлов меркаптанами происходит и при непосредственном их взаимодействии с образованием меркаптидов, что также приводит к накоплению в топливе продуктов, чаще всего нерастворимых в топливе.

Сульфиды и тиофаны способны вступать в реакции глубокого превращения в основном при повышенных температурах, образуя продукты уплотнения и коррозии. Среди полисульфидов также могут быть коррозионно-агрессивные соединения, при окислении они дают смолистые продукты уплотнения.

Азотистые соединения, присутствующие главным образом в среднестиллятных топливах, при их окислении также могут уплотняться. Хотя при обычных температурах азотистые соединения довольно устойчивы, участие их в химических превращениях топлив доказывается значительным содержанием азота в образующихся продуктах уплотнения [33, 37]. Из азотистых соединений наиболее активны замещенные в кольце пирролы и индолы [33].

Из сернистых, азотистых и кислородсодержащих производных углеводородов, находящихся в топливах, некоторые обладают свойствами антиокислителей, и присутствие их в определенных концентрациях увеличивает стабильность топлив при хранении.

Смолистые вещества при хранении топлив подвергаются медленным изменениям, о чем можно судить по возрастанию количества нерастворимых продуктов в топливах, содержащих керосино-газойлевые фракции. Об этом подробнее говорится в соответствующих разделах (см. стр. 85 и далее). Содержание смолистых веществ в топливах при хранении непрерывно возрастает в результате образования их из окисляющихся углеводородов. В топливах прямой перегонки это происходит в основном путем окисления примесей непредельных углеводородов (с ароматическим кольцом), а также полициклических углеводородов и уплотнения образующихся продуктов; в топливах, содержащих компоненты вторичных процессов переработки нефти, — путем окислительной полимеризации непредельных углеводородов.

В топливе, которое поступает к применению, могут содержаться продукты всех стадий окисления — от обычных углеводородов, выкипающих в интервале кипения топлив, до высокомолекулярных продуктов окисления и уплотнения, часто только суспендированных,

а не растворенных в углеводородах и выпадающих из них при изменении условий.

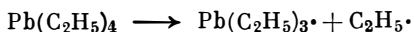
В заключение следует отметить, что, несмотря на все разнообразие продуктов, накапливающихся в топливах при хранении в обычных условиях, эти топлива не изменяются коренным образом. Однако химические превращения, протекающие при хранении, необходимо учитывать для рационального и надежного использования топлив.

Химические изменения товарных топлив

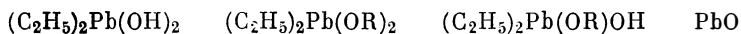
Авиационные бензины имеют наиболее благоприятный химический состав — в них содержится очень мало непредельных углеводородов, совсем нет высокомолекулярных углеводородов и очень немного неуглеводородных примесей, в том числе активных сернистых и смолистых соединений. Поэтому неэтилированные авиационные бензины можно хранить в течение 2—3 лет. Так, по данным [42], свойства бензина Б-70 (количество смол, кислотность и октановое число) за 3 года практически не изменяются даже при хранении в условиях жаркого климата. Но в настоящее время этиловую жидкость вводят в бензины не непосредственно перед применением, а при их производстве. Поэтому этилированные бензины стали храниться длительное время и их уже нельзя считать стабильными.

В этилированных авиационных бензинах происходит окислительный распад тетраэтилсвинца, в результате в резервуарах, топливных баках и впоследствии в топливной системе самолетов образуются свинцовистые осадки (с содержанием свинца до 45%). Такие явления особенно интенсивны в условиях жаркого климата. Проблема химической стабильности этилированных бензинов широко исследовалась и в СССР [43—45], и за рубежом [46, 47]. Основные закономерности и причины распада ТЭС в авиационных бензинах, установленные этими работами, кратко состоят в следующем.

Тetraэтилсвинец, растворенный в углеводородах топлив, при их хранении образует активные радикалы — алкильные и алкилсвинцовые:



Эти радикалы инициируют окисление углеводородов, обычно стабильных в отсутствие ТЭС, а образующиеся гидроперекиси каталитически ускоряют процесс распада тетраэтилсвинца, взаимодействуя как с самим ТЭС, так и с промежуточными продуктами его окисления. При этом образуются диалкильные соединения свинца и окись свинца, составляющие осадок:



В осадках, кроме того, обнаружены галоиды и сера как следствие взаимодействия алкилсвинцовых радикалов с сернистыми соединениями и выносителем.

В зависимости от углеводородного состава авиационного бензина распад тетраэтилсвинца осуществляется с различной скоростью (рис. 4, а, б) [44]. Значительное влияние оказывает и концентрация тетраэтилсвинца в бензине: с ее увеличением скорость распада возрастает (рис. 4, в, г). Однако при концентрации этиловой жидкости

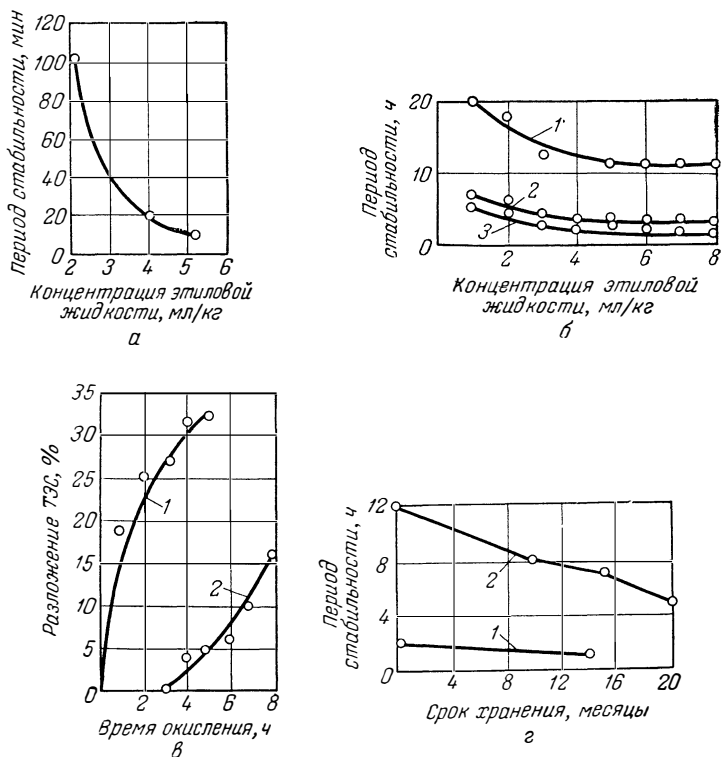


Рис. 4. Влияние тетраэтилсвинца на окисляемость углеводородов авиационных бензинов:

а — окисление этилированного бензина прямой перегонки в ускоренных условиях при 110° С; б — окисление авиационного бензина прямой перегонки лабораторным методом при различных температурах: 1 — 80° С; 2 — 90° С; 3 — 100° С; в — окисление смесей углеводородов в ускоренных условиях: 1 — 2,2,4-триметилпентан с 1% октенов; 2 — то же с 1% изооктенов; г — хранение авиационных бензинов различного состава в реальных условиях: 1 — Б-95/130; 2 — Б-100/130.

более 3—4 мл на 1 кг бензина скорость процесса остается практически той же (рис. 4, б). Повышение температуры ускоряет процесс, но, как видно из рис. 4, б, в большей степени в области умеренных температур.

Особенно резко на распад ТЭС влияет свет. На дневном свету этилированный бензин мутнеет уже через несколько часов. Продукты окисления тетраэтилсвинца оказывают сильное каталитическое действие на разложение новой порции этилированного бензина.

На это указывает влияние осадков, оставшихся в резервуаре после хранения бензина, а также различное поведение бензина, стабилизированного этиловой жидкостью неодинаковой степени старения. При введении в один и тот же бензин образцов этиловой жидкости, хранившихся до этого 1 и 4 года, выпадение осадка наблюдалось соответственно через 15 и 5 месяцев хранения в равных условиях (в темных стеклянных бутылках при комнатной температуре).

Распаду тетраэтилсвинца в бензинах способствуют все факторы, ускоряющие окисление этих бензинов, и препятствуют факторы, замедляющие окисление. Поэтому для предотвращения распада ТЭС в этилированных бензинах необходимо исключить или снизить роль факторов, ускоряющих окисление: хранить топлива в условиях более низких температур и с меньшим обменом воздуха (в подземных резервуарах), устранить возможное каталитическое действие продуктов распада ТЭС (тщательно зачищать емкости), уменьшить число перекачек, интенсифицирующих обмен воздуха, исключить действие света. Радикальным способом решения проблемы оказалось применение ингибиторов окисления (см. гл. 3).

Автомобильные бензины наиболее богаты непредельными углеводородами — алифатическими и циклическими (см. гл. 1), кроме того, в них содержатся еще более активные углеводороды — фенилалкены и диены. Следовательно, они содержат соединения, как инициирующие окисление, так и способные воспринять это инициирующее воздействие.

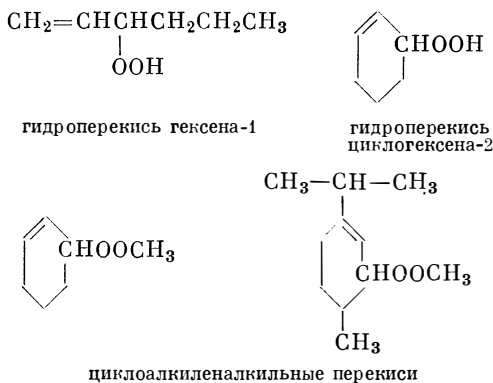
Непредельные углеводороды вносятся в автомобильные бензины с компонентами термического и каталитического крекинга и риформинга, с продуктами полимеризации непредельных газов и дистиллятами других вторичных процессов переработки нефти и газа (коксования, синтеза из окиси углерода и водорода и т. д.).

С начала применения крекинг-бензинов возникли проблемы, вызванные их высокой химической активностью. Было замечено, что в таких бензинах происходит смолообразование [19, 21—23, 48—56]. Разрабатывались методы оценки склонности бензинов к окислению и смолообразованию и с этой точки зрения исследовались индивидуальные углеводороды различных химических групп, их смеси, а также узкие фракции бензинов.

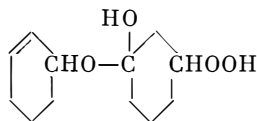
На основании этих исследований и более поздних работ [5, 47, 57, 58] можно установить закономерности происходящих процессов и влияние отдельных составляющих бензина. Механизм процессов, приводящих к образованию сложной смеси конечных продуктов, нельзя считать полностью выясненным, хотя для его изучения проведены работы и по их результатам выдвинуты соответствующие гипотезы [21, 22, 48, 58]. Установленные закономерности состоят в следующем.

При окислении непредельных углеводородов в мягких условиях основными конечными продуктами являются смолистые вещества, а также соединения кислотного характера, которые образуются в результате окисления и полимеризации. Первичные продукты окисле-

ния — это главным образом непредельные гидроперекиси, возникающие при отрыве атома водорода пероксирадикалом от атома α -С, находящегося в β -положении к двойной связи, например:



Вследствие вторичных превращений гидроперекиси могут полимеризоваться с образованием димеров с двойной связью в одном кольце и с одной или двумя перекисными группами [5, 28]:



Гидроперекиси, кроме того, способны инициировать полимеризацию самих непредельных углеводородов или взаимодействовать с ними с образованием продуктов совместной полимеризации или конденсации. Предполагают также, что полимеризация может осуществляться и через перкислоты, реагирующие с непредельными углеводородами [19, 48].

Полимеризации подвергаются и альдегиды, в том числе непредельные, однако основными являются реакции с участием перекисей, поскольку смолы образуются, как правило, раньше альдегидов и кислот.

Реакции полимеризации, будучи инициированы перекисями, могут продолжаться и без участия кислорода. Предполагалось даже, что при окислении непредельных углеводородов сначала происходит полимеризация, а затем окисление полимеров, однако и с энергетической, и с химической точек зрения окислительная полимеризация — главное и наиболее вероятное направление реакций. Протекающий параллельно распад гидроперекисей приводит [20, 21] к образованию карбонильных соединений, которые частично конденсируются с неизменившимися гидроперекисями, давая оксиалкильные перекиси и далее спирты, кислоты и оксикислоты.

В результате повторной пероксидации гидроперекисей образуются неустойчивые двухатомные перекиси, склонные к распаду с разрывом

C—S-связей и образованием низкомолекулярных кислот и кетокислот. Все эти продукты обнаружены в окисленных бензинах крекинга.

Состав и строение самих смол, получающихся при окислении, строго не установлены, поскольку выделение индивидуальных веществ из некристаллизующейся массы трудно выполнимо. Предполагают [48], что они представляют собой соединения типа:

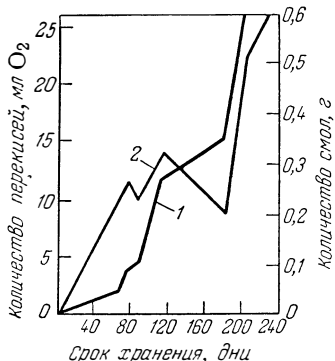
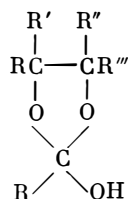
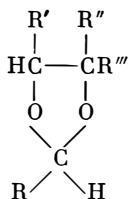
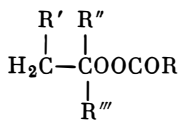
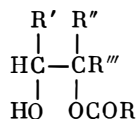


Рис. 5. Соотношение продуктов окисления в крекингобензине при лабораторном хранении:

1 — смолы, 2 — перекиси.

При нагревании неводных растворов смолы склонны к образованию эфиров типа:



По составу смолы, выпавшие из бензина и полученные испарением его (особенно в отсутствие активного металла), довольно близки (табл. 17). В них, кроме кислорода, часто присутствует сера. Смолы, полученные при фотохимическом окислении (действию ультрафиолетового света), отличаются по составу и молекулярному весу вследствие большей роли реакций полимеризации.

О химическом характере образующихся в бензинах смол можно ориентировочно судить также по соотношению

кислых и неомыляемых продуктов: в смолах, полученных выпариванием в стеклянной чашке, кислот содержалось 85,5% и неомыляемых 13% [59, 60]; при выпаривании в медной чашке — соответственно 77,6 и 21,1% [19, 60]. Эти данные показывают, что значительная часть смол представляет собой кислоты — свободные или связанные в эфиры и лактоны.

В обширном исследовании о хранении бензинов (и дизельных топлив) [37] показано, что со временем хранения в них образуются смолы, все более богатые кислородом, в то время как содержание серы и азота, наоборот, наибольшее в первых порциях смолистых веществ (см. табл. 17); это говорит о преимущественном участии в смолообразовании гетероорганических составляющих топлива, перехо-

Таблица 17. Состав смол, образующихся при окислении крекинг-бензинов

Смолы	Молекуляр- ный вес	Содержание, %					Литератур- ный источ- ник
		C	H	O	S	N	
Полученные при выпари- вании бензина в стек- лянной чашке	—	73,59	8,00	17,17	1,24	—	[48]
растворимые в аце- тоне	—	69,48	7,34	19,93	0,28	0,14	[19, 61]
нерастворимые в аце- тоне	—	70,62	6,75	21,06	0,50	0,007	[19, 61]
Полученные при хранении бензинов							
415 дней	—	72,06	7,46	12,57	7,91	—	[19, 52]
354 дня	—	76,50	8,57	14,76	0,17	—	[19, 52]
Полученные при освеще- нии бензина ультрафио- летовым светом							
13 мин	536	79,4	7,52	11,18	1,90	—	
150 мин	477	81,39	8,21	10,40	—	—	[19, 52]
Выделившиеся на свету	172	71,95	7,99	19,48	0,33	—	[19, 60]
Кислоты из бензина после выпадения смол на све- ту	301	74,10	7,90	18,0	—	—	[19, 60]
Полученные при выпари- вании бензина в медной чашке	200	70,73	6,95	19,51	0,68	0,113	[59, 60]
неомыляемые соедине- ния	—	64,2	6,32	13,81	0,29*	Следы	[59, 60]
нерастворимые кис- лоты	119	73,22	6,81	18,58	0,41	Отсут- ствует	[59, 60]
растворимые кислоты	—	66,70	7,20	24,23	1,07	То же	[59, 60]
Выпавшие из бензина при хранении	—	72,2	7,6	15,5	1,5	0,15	[58]
Фактические из бензина до старения	—	71,2	7,2	5,9	12,6	3,1	[37]
через 8 недель искус- ственного старения	—	71,3	6,8	10,5	10,4	2,2	[37]
через 16 недель ис- кусственного старе- ния	—	—	7,0	—	9,1	2,1	[37]

* 15,38% золы.

дящих в смолистые вещества в первую очередь, и подтверждает, что в основе смолообразования лежат окислительные процессы.

При окислении крекинг-бензинов сначала накапливаются пере-
киси, затем смолы и далее альдегиды и кислоты. Связь между обра-
зованием перекисей и смол хорошо иллюстрируется рис. 5 [23].

Большинство исследователей отмечают, что смолы, получающиеся
при испарении бензина, отличаются от продуктов, послуживших

для их образования, так как в процессе анализа при высокой температуре они дополнительно уплотняются и окисляются. В отличие от определяемых растворенные в бензине смолы называют смологенами или псевдосомами. Смолы, накопившиеся в окисленном бензине, выпадают из него в виде второго слоя. Это наблюдается при ускоренном окислении и часто при хранении в естественных условиях; особенно быстро выпадают смолы на солнечном свете.

В резервуарах, в бочках и баках автомобилей выпадение смол из бензина хотя и происходит, но отмечается редко вследствие недоступности стенок и днищ в заполненной емкости. Однако такие случаи наблюдались, например, при измерении температуры в резервуаре (при опускании в бензин термометра смолы отлагались на его поверхности), а также при опорожнении емкостей.

Выделение жидких смол не является следствием «насыщения» ими «раствора» (топлива), хотя и происходит обычно при значительном количестве смол, растворенных в топливе, достигающем иногда 1000 мг/100 мл. Его надо рассматривать как качественное изменение таких смол — переход в менее растворимую форму при углублении окисления и окислительной полимеризации [20]. Это явление можно объяснить и изменением состава растворителя — бензина, который с развитием окисления постепенно теряет наиболее родственные смолам углеводороды. Жидкие смолы, выпадающие из бензинов, при длительном хранении на свету часто взрывоопасны, по-видимому, в результате обогащенности перекисными группами.

Полагают, что процессы полимеризации в нефтепродуктах необратимы («мезоморфная» полимеризация), т. е. получающиеся соединения не превращаются при нагревании в исходные, а распадаются по другим направлениям [3].

Хотя непредельные углеводороды наиболее склонны к окислению и смолообразованию, они участвуют в образовании смол в весьма различной степени. Так, в разных условиях хранения при концентрации 10% в смеси со стабильным продуктом различные углеводороды дают следующее количество смол [19, 22] (в мг/100 мл):

Дипентен	342
Диизобутен	27
Фенилэтилен	5932

О влиянии положения двойной связи в диеновых углеводородах на их склонность к окислению говорят величины индукционного периода и содержания потенциальных смол (10%-ные смеси углеводородов со стабильным продуктом) [19, 22]:

	Индукционный период, мин	Содержание смол после индукционного периода, мг/100 мл
Пентадиен-1,3 15	1998
Гексадиен-2,4 6	1113
Гексадиен-1,5 240	6
Циклопентадиен-1.2 15	4085

Фракции синтина, состоящие почти целиком из α -олефинов, не проявляют склонности к смолообразованию.

В смолообразовании, как отмечалось, непосредственное участие принимают и неуглеводородные соединения бензина, о чем говорит относительно высокое содержание серы в смолах, а также изменение в них количества азота и кислорода при хранении бензина (см. табл. 17).

В ранних исследованиях по смолообразованию влияние гетероорганических соединений освещено мало. Доказано резкое влияние меркаптанов [59], особенно в сочетании с диенами [19], на смолообразование в бензоле (рис. 6, а). Более систематическое исследование влияния сернистых соединений на смолообразование в бензине

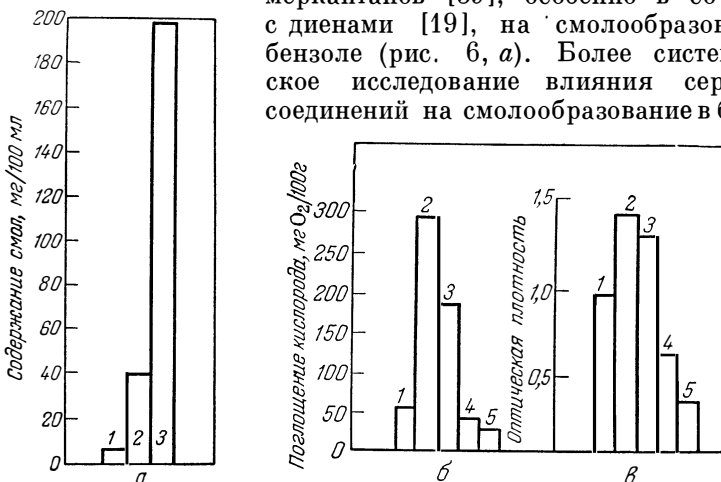


Рис. 6. Влияние меркаптанов на окисляемость топлива:

а — смолообразование при искусственном старении (по данным [19]): 1 — бензол; 2 — бензол с 0,05% циклопентадиена; 3 — то же с 6 мг/100 мл этилмеркаптана; б — поглощение кислорода топливом, очищенным от меркаптанов (гидроочисткой) и с меркаптанами различного строения [64] (концентрация меркаптановой серы 0,05%, 100° С, 12 ч); в — оптическая плотность окисленного топлива; 1 — топливо, очищенное от меркаптанов; 2 — с α -тиофенолом; 3 — с *n*-тиокрезолом; 4 — с бензилмеркаптаном; 5 — с децилмеркаптаном.

[62, 63] показало, что и меркаптаны в зависимости от строения обладают различной активностью в инициировании смолообразования [63]. Наибольшее влияние на окисление топлив оказывают меркаптаны ароматического строения [64] (рис. 6, б и в).

Наиболее легкоокисляющиеся соединения бензина сосредоточены в низкокипящих его фракциях, так как в отличие от предельных углеводородов окисляемость непредельных снижается с возрастанием их молекулярного веса. То же относится и к активным сернистым соединениям бензина. Найдено, что наименее стабильны фракции 75—135° С [56]. Однако в высококипящих фракциях могут также находиться малостабильные соединения, главным образом ароматические с двойной связью в боковой цепи.

Все условия, ускоряющие окисление молекулярным кислородом и полимеризацию, усиливают и окислительную полимеризацию крекинг-бензинов.

Свет очень сильно ускоряет смолообразование (табл. 18), способствуя как окислению до перекисей, так и полимеризации [19, 66, 67]. Это объясняется иницированием образования свободных радикалов вследствие поглощения квантов света. Возможно, что окисление некоторых углеводов на свету протекает через образование бирадикалов [10]. Под влиянием света при обычных температурах могут протекать реакции, которые в темноте требуют значительного нагревания. Больше поглощение света углеводородами происходит в ультрафиолетовой области [10], поэтому наиболее легко окисляются и полимеризуются бензины на солнечном свете.

Т а б л и ц а 18. Влияние света на смолообразование в крекинг-бензинах при хранении [19]

Образец	Содержание смол, мг/100 мл			
	в начале хранения	через 20 дней	через 40 дней	через 50 дней
Неочищенный				
в темноте	1	2	2	3
на свету	1	18	49	58
Очищенный				
в темноте	6	6	5	6
на свету	6	17	127	189

Практически хранят и транспортируют бензины без доступа света и его влияние может сказаться только в особых случаях — при отборе проб в стеклянную посуду, в бензораздаточных колонках (при длительном стоянии). Различная степень освещения отобранных для анализа проб бензина может быть причиной расхождений при определении содержания смол в разных лабораториях. Необходимо иметь в виду также очень высокую (значительно большую, чем у углеводов) чувствительность к свету сернистых соединений бензина [47].

Повышение температуры в интервале от -50 до $+70^{\circ}\text{C}$ при реальных условиях хранения ускоряет окисление и смолообразование. При кратковременном нагревании действие повышенной температуры на увеличение количества (в мг/100 мл) смол может не проявиться [19], что видно из данных, приведенных ниже:

При хранении [49] в течение 12 месяцев (образец 1) и температуре	
15°C	16
20°C	85
При хранении в течение 30 дней (образец 2) и температуре	
27°C	23
50°C	1380
При кратковременном нагревании [19]	
до 40°C	6
до 60°C	4

В реальных условиях продолжительного хранения влияние температуры на химические изменения в бензине очень заметно. Бензины, хранящиеся в условиях жаркого климата, изменяются в 1,5—2 раза быстрее, чем в условиях умеренного климата. При хранении в средней и южной климатических зонах в баках автомобилей количество смол за 1,5 месяца составляет соответственно 19 и 52 мг/100 мл.

На основании наблюдений за многочисленными образцами бензина при хранении их в резервуарах и бочках [65], а также непосредственно в топливных баках автомобилей установлены предельно возможные сроки хранения бензинов, которые для южной климатической зоны вдвое меньше, чем для средней, и обусловлены именно химическими изменениями бензинов. В летнее время в не защищенных от солнца железных емкостях температура бензина значительно выше температуры наружного воздуха. Так, по нашим измерениям, летом в Москве при температуре воздуха 28° С топливо в автомобильном баке (отдельно стоящем, без укрытия) нагревалось до 55° С. На юге температура топлива в небольших резервуарах достигает ~70° С. Такие условия хранения являются исключительными. В основном бензины хранятся в подземных емкостях, не подверженных действию наружной температуры, что позволяет сохранять свойства бензина значительно дольше.

Концентрация кислорода над слоем топлива — один из важных факторов, ускоряющих окисление. При малой концентрации кислорода реакция образования перекисных радикалов



протекает медленно по сравнению с реакцией взаимодействия этих радикалов с углеводородами



и происходит обрыв окислительных цепей по реакции



При повышении парциального давления кислорода реакция образования перекисных радикалов протекает быстро и скорость окисления в целом уже не зависит от концентрации кислорода [10]. Выше упоминалось, что полимеризация непредельных соединений может протекать и без доступа воздуха, при одном термическом воздействии, но этот процесс проходит значительно медленнее, чем окислительная полимеризация, инициированная пероксирадикалами.

Влияние кислорода на скорость окисления и смолообразования, установленное еще в ранних исследованиях, можно видеть из данных табл. 19. Кроме того, было предложено использовать изменение концентрации кислорода в качестве эффективного и удобного средства контроля за скоростью и направлением реакций окисления в промышленных процессах [68].

Т а б л и ц а 19. Влияние среды на смолообразование в бензинах при хранении и искусственном старении

Бензин	Содержание смол, мг/100 мл, при хранении в среде			
	окиси углерода	азота	воздуха	кислорода
При хранении [47]				
каменноугольный, 350° С, 20 дней	29	28	65	112
термического крекинга				
350° С, 20 дней	—	—	70	128
15° С, 22 дня	—	—	23	40
При искусственном старении [37]				
прямой перегонки				
13 недель	—	0,6 *	1,6	—
29 недель	—	Отсутствуют	2,4	—
термического крекинга				
13 недель	—	7,6 *	17,0	—
29 недель	—	4,8	32,6	—

* Гелий.

При хранении бензинов в естественных условиях степень обмена воздуха в емкости и количество его могут быть значительными вследствие колебаний наружной температуры и связанного с этим вытеснения или засасывания воздуха в емкость, а также различного заполнения емкости бензином и его расхода. Если устранить контакт топлива с кислородом воздуха, то химические изменения бензинов сведутся к минимуму. На основе этого были предложены различные способы изоляции бензина от воздуха: заполнение парового пространства емкостей дымовыми газами, создание на поверхности топлива плавающего слоя из воздухо непроницаемой пены или мелких пластмассовых шариков и др. Эти способы имеют частное применение и дают положительный результат.

Мелкие емкости (бочки, баки) можно полностью герметизировать, в этом случае через 3 месяца хранения количество смол в бензине составляло * в негерметизированном баке 21, в герметизированном баке 4 мг/100 мл.

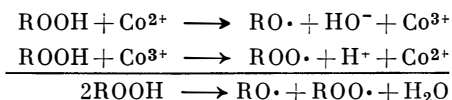
Катализаторы влияют на медленное окисление и полимеризацию очень резко. Следы минеральных кислот, щелочей, солей металлов, их окислов (ржавчина), вода и, наконец, сами металлические поверхности, поставляющие эти соли и окислы, могут катализировать смолообразование при очень малых концентрациях в бензине. Присутствие кислот и щелочей может быть только случайным (или следствием гидролиза, например, галогидных выносителей). Вода, ржавчина, и особенно металлы, являются постоянными спутниками авто-

* Данные автора, А. А. Гуреева и Е. Н. Калайтана.

мобильного бензина (не говоря о катализаторах, возникающих в самой окисляемой среде).

Действие металлов на топлива привлекало внимание практиков и исследователей уже давно. Известен патент на улучшение антидетонационных свойств бензина при помощи бруска меди, опускаемого в резервуар [69], хотя механизм действия меди в этом случае объяснить трудно. Подавляющее число исследований выявляет отрицательное действие металлических катализаторов на свойства бензинов [70—74].

Наиболее известны как катализаторы окисления металлы переменной валентности, катализ связан именно с изменением их валентного состояния [10, 17, 75]. Металлические катализаторы могут инициировать окисление и при непосредственном взаимодействии с углеводородами. Например, реакция солей трехвалентного кобальта с олефинами может проходить относительно быстро при комнатной температуре. Но главная роль металлических катализаторов в ускорении окисления связана с дополнительной генерацией перекисных радикалов при взаимодействии металла с гидроперекисями [10, 75]:



Восстановление металлического катализатора в состояние низшей валентности может происходить и при взаимодействии его с образующимися в реакции продуктами окисления — альдегидами, спиртами, кетонами [10]. Поэтому в окисляющейся смеси металлический катализатор переходит из одного валентного состояния в другое и каждый переход сопровождается образованием свободных радикалов. Каждая молекула металлического катализатора может, таким образом, многократно участвовать в инициировании цепей окисления.

Ускорение окисления углеводородов металлическими катализаторами весьма значительно. Взаимодействие гидроперекисей с катализатором происходит с энергией активации, во много раз меньшей, чем термический их распад: для гидроперекиси кумила, например, скорость реакции с Fe^{2+} в 4000 раз больше скорости термического распада [10]. Предполагают также [10, 17], что металлы могут ускорять реакцию, образуя комплексы при непосредственном взаимодействии с кислородом; дальнейшее превращение комплекса приводит к образованию свободных радикалов (отщепление $\text{HOO}\cdot$, взаимодействие с углеводородом или другой молекулой катализатора).

Механизм каталитического действия металлов при окислении углеводородов выяснен еще не полностью. В частности, не совсем ясно, как проявляют каталитическое действие сами металлические поверхности; предполагается, что катализ при этом осуществляется незначительными количествами образующихся солей. Не установлено также, в какой форме эти соли взаимодействуют с окисляющимися продуктами — в молекулярной или ионной. Под «ионом» в этом случае надо понимать не обычный ион, а комплексный, сольватированный

и т. д. [17]. Полагают, что каталитическое действие металлов должно сильнее проявляться в углеводородной среде, чем в полярной [17]; есть и противоположные мнения [10].

Выдвинута также гипотеза, согласно которой всякое аутокаталитическое окисление в реальных условиях является окислением, катализированным следами металлов [17].

Окисление и смолообразование в автомобильных бензинах ускоряется в присутствии некоторых металлов в несколько раз [73, 105] (рис. 7). Индукционный период окисления бензина снижается в при-

сутствии таких металлов, как сталь, алюминий, олово, на 13—25%, а в присутствии латуни и меди соответственно на 73 и 82% [73].

При определении содержания смол (в мг/100 мл) в чашках из различных металлов и стекла получены неодинаковые данные вследствие влияния материала чашки в ходе самого определения [70]: для платины 12,2, для никеля 21,4, для железа 27,6, для алюминия 18,0, для меди 159,6, для стекла 0,2.

Влияние металла наблюдалось и при перекачке крекинг-бензина через насос с трубопроводом из различных материалов [71]. При перекачке с дюралевой трубой индукционный период снизился на 32%, с медной трубой — на 50%. В этом эксперименте лопасти насоса были вы-

полнены из бронзы, которая во всех опытах оказывала дополнительное каталитическое действие к действию материала трубы. Понятно поэтому, что влияние насоса больше влияния трубопровода (кроме того, при перекачке усиливался контакт бензина с воздухом).

Каталитическое влияние металла проявляется, если он присутствует в зоне реакции в виде металлической поверхности, соли, окисла, причем уже малые его поверхности действуют активно и дальнейшее увеличение этой поверхности практически не сказывается на скорости смолообразования [76]. Например, при увеличении поверхности стальной пластинки в 16 раз и медной в 20 раз поглощение кислорода во время окисления бензина практически одинаково [76].

При хранении бензинов в топливных баках автомобилей смолообразование ускоряется каталитическим действием цветных металлов, из которых изготовлены заборные трубки, сетки (латунь), бак (освинцованное железо) и т. д. Состояние поверхности емкости может сильно повлиять на смолообразование в бензине, особенно при первом его заливе в емкость. В последующем емкость уже промывается бензином и поверхность ее как бы пассивируется.

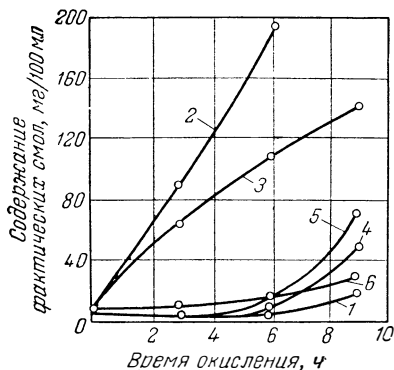


Рис. 7. Влияние металлов на образование смол в автомобильном бензине [73] (окисление при 110° С в запаянных ампулах): 1 — без металла; 2 — с медью; 3 — с латунью; 4 — со сталью; 5 — с оловом; 6 — со свинцом.

При систематическом наблюдении за изменением количества смол при хранении одного и того же образца бензина можно заметить периодическое снижение его вслед за небольшим повышением, после чего вновь наблюдается плавное и постепенное нарастание. Такие участки минимумов на кривых смолообразования могут повторяться (рис. 8) *, колебания при этом невелики (от 8 до 12 мг/100 мл), но выходят за пределы ошибки анализа. Обычно спад этих волн отмечается зимой, а подъем — весной и летом, что можно связать с изменением температуры бензина.

Это явление можно объяснить своеобразной «консервацией» в бензине в холодное время года продуктов окислительной полимеризации, предшествующих смолам (смологенов). Вероятным объяснением



Рис. 8. Колебания в количестве фактических смол при хранении бензина в реальных условиях:

1 — бензин Орского НПЗ, средняя зона, наземное хранение; 2 — бензин Уфимского НПЗ, средняя зона, подземное хранение; 3 — бензин Грозненского НПЗ, южная зона, подземное хранение; 4 — бензин Батумского НПЗ, южная зона, подземное хранение.

может служить также выпадение в зимнее время смолообразующих веществ совместно с вымерзающей водой (явление образования кристаллов льда в топливах [77]). Например, при охлаждении керосинов крекинга [78] до -45°C выпадает 6—36 мг/100 мл таких осадков (в соответствии с продолжительностью предшествующего хранения топлива), причем органическая часть осадков составляет 75% и более. Анализ этой части осадка показал присутствие смолистых продуктов окисления и уплотнения, в том числе с высоким молекулярным весом (до 570). При нагревании до комнатной температуры такие осадки растворяются в топливе. То же самое может происходить в топливе в летнее время.

Во всяком случае, эти колебания не связаны с неточностью анализа. (Здесь не идет речь о других отклонениях результатов вследствие, например, длительного освещения или излишней аэрации отобранных проб, резкого изменения качества топлива при перекачке в другую емкость и т. д.)

Несмотря на отмеченные выше волнообразные изменения количества смол, с течением времени наблюдается постоянное возрастание этого показателя. Он первым начинает резко изменяться после

* По данным Б. А. Энглина и Е. Н. Калайтана.

периода индукции. Только вслед за изменением количества смол возрастает количество органических кислот.

При длительном хранении бензина на кривых смолообразования можно наблюдать несколько S-образных ступеней (рис. 9). Наличие этих ступеней следует объяснить не колебаниями внешней температуры, а общим характером автокаталитического окисления углеводородов. Они (ступени) могут возникать вследствие как образования ингибиторов окисления в продуктах реакции, так и израсходования наиболее активной части присутствующих в бензине углеводородов.

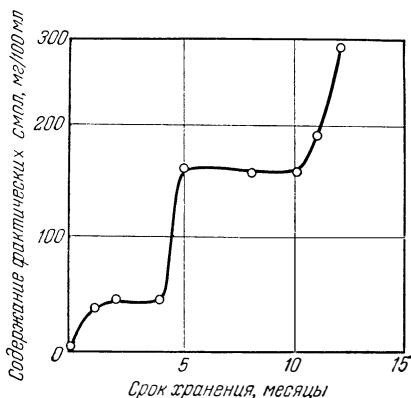


Рис. 9. Характер кривой смолообразования при длительном хранении автомобильного бензина в баках автомобилей (крекинг-бензин Московского НПЗ, средняя климатическая зона, данные автора и А. А. Гуреева).

При длительном хранении бензинов в естественных условиях в первую очередь снижается их химическая стабильность: они активизируются уже в первый месяц хранения. Это выражается в снижении величины индукционного периода окисления (табл. 20), т. е. способность бензинов поглощать кислород возрастает. Так, за 3 месяца хранения индукционный период окисления бензина в баках автомобилей снижается почти вдвое, а через 6 месяцев составляет 35—45% от исходной величины. При последующем хранении в бензине накапливаются смолистые вещества и кислоты. Затем происходит снижение его антидетонационных свойств.

Предполагалось, что это вызвано образованием перекисей. Однако при удалении перекисей щелочью или адсорбентом октановое число восстанавливается не полностью [47]. Обычно снижение антидетонационных свойств бензина наблюдается уже после образования значительного количества смол, т. е. на сравнительно глубоких стадиях окисления (что также противоречит ответственности за него единственно перекисей). По ранним данным, прирост содержания смол до 100 мг/100 мл соответствует снижению октанового числа топлива на 7 единиц; при перекисном числе 200 мг Q_2 /л октановое число снижается и на 2, и на 14 единиц [20, 47].

По нашим данным, при хранении товарных бензинов в баках автомобилей октановое число снижается в значительно меньшей степени, чем возрастает содержание смол. Так, за 6 месяцев хранения коли-

...

Таблица 20. Снижение химической стабильности бензинов при хранении (данные автора и А. А. Гуреева; средняя климатическая зона)

Товарный бензин с крекинг-компонентом	Индукционный период окисления					
	в начале хранения, мин	через 1,5 месяца, мин	через 3 месяца, мин	через 4 месяца, мин	через 6 месяцев, мин	в конце хранения, % от исходного
Образец 1 в баке автомобиля						
ЗИС-150	205	210	105	78	70	34
ЗИС-150	205	—	—	113	83	40
ЗИС-5	205	180	170	100	95	46
Образец 2 в бутылке						
	160	—	—	138	—	86
	140	—	—	123	—	87

чество смол в бензине возросло в 8—14 раз, а октановое число снизилось на 2—4 единицы*.

Снижение антидетонационных свойств бензина мало зависит от наличия ТЭС, видимо, вследствие вообще небольших изменений октанового числа.

Необходимо отметить также, что ТЭС снижает химическую стабильность автомобильных бензинов даже при добавлении в небольших концентрациях. Например, при добавлении 1,5—1,7 мг/кг этиловой жидкости индукционный период окисления бензина снижается на 13—24%; смолообразование в этилированных бензинах при хранении возрастает (рис. 10). Однако продукты распада ТЭС выпадают позднее, чем возрастает содержание смол, образующихся из-за окислительной полимеризации непредельных углеводородов. Следовательно, с практической точки зрения распад тетраэтилсвинца в автомобильных бензинах имеет по сравнению с авиационными второстепенное значение. Это объясняется как меньшей концентрацией антидетонатора в автомобильных бензинах по сравнению с авиационными, так и большей легкостью окисления непредельных углеводородов по сравнению с тетраэтилсвинцом.

Окисление и смолообразование при хранении автомобильных бензинов в решающей степени зависят от способа их получения, а следовательно, от химического состава. Бензины, содержащие дистиллят термического крекинга, вследствие неблагоприятного химического состава наиболее подвержены окислительным изменениям по сравнению с товарными автомобильными бензинами, полученными на основе продуктов прямой перегонки, каталитического

* Данные автора, А. А. Гуреева и А. П. Субботина.

крекинга, риформинга и даже полимеризации. Бензин прямой перегонки в реальных условиях хранения практически не изменяется в пределах требуемых сроков его хранения. Бензины каталитического крекинга и риформинга (одноступенчатого) по химической стабильности значительно превосходят бензины термического крекинга, однако подвержены тем же изменениям, хотя и в меньшей степени.

Эти изменения, обусловленные наличием непредельных углеводородов, протекают по тем же законам и ускоряются теми же факторами, что и для бензинов термических процессов, хотя начальные значения их химической стабильности (индукционного периода) выше. Смолообразование при хранении бензина каталитического крекинга в лабораторных и реальных условиях можно иллюстрировать данными, приведенными ниже (в мг/100 мл):

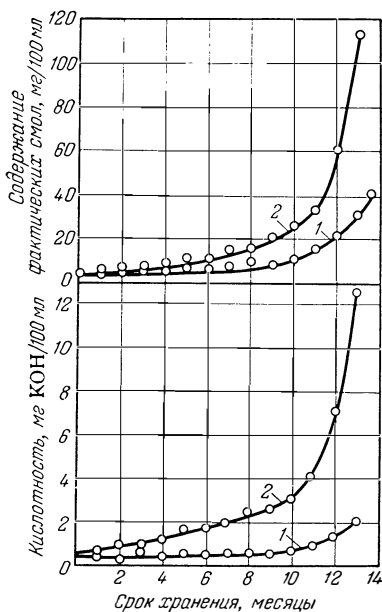


Рис. 10. Влияние тетраэтилсвинца на образование смол и кислот при хранении автомобильного бензина [79]:

1 — без ТЭС; 2 — с 1,5 мл/кг этиловой жидкости (хранение в баках автомобилей, средняя климатическая зона).

Срок хранения, месяцы	В баке автомобиля ЗИС-150 [80]	В термостате при 45–50 °С в присутствии меди [81]
0	4	4
1,3	—	36
3	—	1216
9	10	—
11	19	—
14,5	23	—

Химические изменения, протекающие в бензинах каталитического риформинга, изучены еще мало; окислительные процессы в них, вероятно, имеют особенности в соответствии с химическим составом (значительным содержанием ароматических углеводородов).

Таким образом, автомобильные бензины — это продукты неустойчивые, склонные даже в умеренных условиях хранения к окислению и полимеризации с образованием смол и кислот, особенно под влиянием металлических катализаторов. Склонность к таким изменениям, а следовательно, и требуемая степень химической стабилизации различны в зависимости от состава бензина.

Реактивные топлива не подвергаются быстрым химическим изменениям в умеренных условиях хранения, так как в них не содержится значительных количеств непредельных углеводородов или высокомолекулярных соединений. Действительно, заметных изменений

показателей качества реактивных топлив (содержания смол, кислот и т. д.) не наблюдается при хранении в течение нескольких лет [82—84]. Однако это не означает, что в таких топливах не происходят химические превращения, просто они не всегда регистрируются принятыми методами анализа.

Окисление различных товарных реактивных топлив ускоренным методом показывает, что некоторые из них склонны к смолообразованию. В отличие от бензинов при окислении авиационных керосинов наблюдается заметная тенденция к образованию нерастворимых в топливе смолистых продуктов (отложений) и твердого осадка. Наиболее склонны к образованию смол топливные смеси, содержащие компоненты крекинга, а также более тяжелые топлива (типа Т-5). Характеристика потенциальных смол в некоторых образцах реактивных топлив приведена в табл. 21 и на рис. 11 [85].

Таблица 21. Количество и характер потенциальных смол* реактивных топлив [85]

Топливо	Характеристика топлива			Характеристика потенциальных смол		
	ρ_{40}^{20}	пределы выкипания, °С	иодное число, г I ₂ /100 г	суммарное содержание*, мг/100 мл	нерастворимые, % от всех смол	твердый осадок в отложениях, % от нерастворимых продуктов***
Керосин прямой перегонки (Т-1)	0,818	143—275	—	27	26	25
На основе лигроинокеросиновых фракций прямой перегонки (ТС-1)	0,775	137—224	1,2	21	28	30
На основе широкой фракции (Т-2)	0,759	68—237	1,4	17	27	25
С компонентом крекинга	0,754	50—260	11,8	36	22	15

* Окисление проводили при 110° С в приборе ЛСА в присутствии меди в течение 10 ч.

** Сумма растворимых и нерастворимых продуктов.

*** Остальное — смолистые отложения.

Нерастворимые и растворимые смолы представляют собой родственные продукты различной степени окисления. Так, по данным [33], в нерастворимых смолах содержится больше кислорода, серы и азота, чем в растворимых (соответственно 17,6 и 6,2%; 2,6 и 1,3%; 0,40 и 0,23%), и они характеризуются ббльшим молярным соотношением С к Н (14,4 : 1 и 12,4 : 1).

Если удалить из топлива присутствующие в нем природные углеводородные соединения (например, адсорбентом), то склонность его к образованию смол увеличивается (рис. 12) [85], однако

количество нерастворимых в топливе отложений несколько уменьшается. Следовательно, неуглеводородные (смолистые) соединения защищают углеводороды топлив от окисления, но, с другой стороны, природные смолы при окислении (в том числе в условиях хранения) могут служить источником нерастворимых в топливе продуктов. Установлено [85] влияние концентрации смол на окисление топлив. Смолы, выделенные из товарного топлива адсорбентом, вновь добавляли к обессмоленному топливу в возрастающих количествах и приготовленные таким образом образцы * окисляли, определяя растворимые и нерастворимые в топливе потенциальные смолы. При этом на кривой зависимости содержания потенциаль-

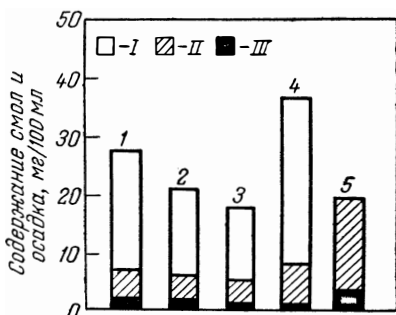


Рис. 11. Сравнительное количество составных частей смол, образующихся при окислении реактивных топлив [85] (окисление в ускоренных условиях, 110° С, 14 ч): I — растворимые смолы; II — нерастворимые смолы; III — осадок; 1 — Т-1; 2 — ТС-1; 3 — Т-2; 4 — топливо с компонентом крекинга; 5 — Т-5.

ных смол от содержания фактических для топлива с неопределенными углеводородами наблюдается отчетливый минимум (рис. 13), указывающий на наличие оптимальной концентрации природных смол в топливе [85]. Аналогичные результаты получены при высокотемпературном окислении [87] и других образцов топлив.

Боле того, наблюдается полная аналогия с окислением перечисленных масел, для которых также имеется оптимальная концентрация смол и ароматических углеводородов, защищающих от окисления остальные углеводороды масла [4].

Наблюдения за изменением содержания адсорбционных смол при хранении топлив в реальных условиях [88] показали, что коли-

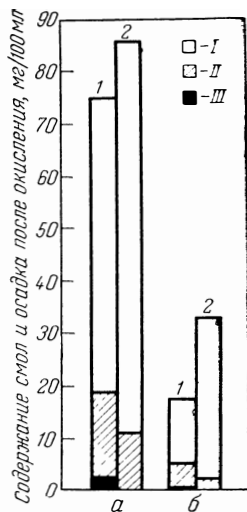


Рис. 12. Изменение составных частей потенциальных смол при адсорбционной очистке топлив с компонентом крекинга [85] (окисление в ускоренных условиях, 110° С):

I — растворимые смолы; II — нерастворимые смолы; III — осадок; а — из сернистых нефтей; б — из грозненской нефти; 1 — до очистки; 2 — после очистки окисью алюминия.

* С разным содержанием природных, а следовательно, и фактических смол.

чество их, как правило, возрастает и состав несколько изменяется (табл. 22).

Независимо от происхождения топлива количество продуктов окисления в нем изменяется более интенсивно за первые полгода (по-видимому, даже за первые месяцы) хранения, чем за последующие. Во всех случаях постепенно возрастают плотность и показатель преломления суммарных продуктов окисления, содержание в них серы, а также эфирное число. Эти данные свидетельствуют о химических изменениях, происходящих как с углеводородами реактивных топлив, так и с образующимися продуктами окисления. Из углеводородов в первую очередь окисляются ароматические с двойной связью в боковой цепи или связанные с нафтеновыми кольцами [88].

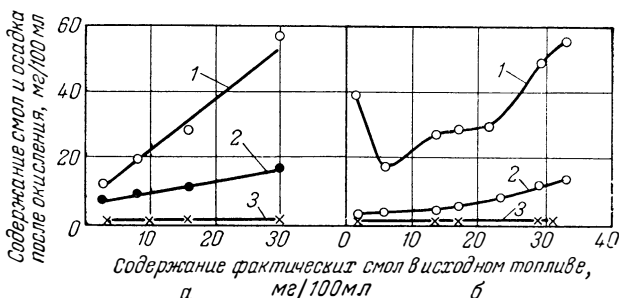


Рис. 13. Образование смол и осадка в реактивном топливе в зависимости от первоначального содержания в нем фактических смол [85] (окисление в ускоренных условиях при 110° С):

а — топливо Т-1; б — топливо с компонентом крекинга; 1 — растворимые смолы; 2 — нерастворимые смолы; 3 — осадок.

То же наблюдается и для керосинов термического крекинга [88], которые, как можно судить по приведенным выше данным (см. гл. 1), содержат значительное количество ароматических углеводородов с неопределяемой боковой цепью, в топливах с продуктами крекинга оно достигает ~35% на общую сумму неопределяемых.

Образующиеся при окислении гидроперекиси трансформируются в соединения с карбонильными группами, в кислоты и спирты, которые затем этерифицируются. Неуглеводородные (сернистые, кислородные) соединения топлив тоже принимают участие в этом процессе, на что указывает как увеличение содержания серы в адсорбционных смолах при хранении, так и общность состава суммарных смол, полученных при хранении, и адсорбционных смол, ранее бывших в топливе. Об этом же говорят данные о составе смол, образующихся при хранении бензинов [37].

Так же как и в случае бензинов, при хранении крекинг-керосина после удаления (адсорбентом) уже имеющихся продуктов окисления вновь образуются продукты окисления, выделяемые адсорбентом [89, 90]. Образование их за тот же срок хранения значительно интенсивнее (как и при ускоренном окислении), чем в топливе,

Таблица 22. Изменение количества и состава адсорбционных (силикагелевых) смол при хранении реактивных топлив [88]

Топливо, из которого получены смолы	Продолжительность хранения, месяцы	Содержание адсорбционных смол		Молекулярный вес	ρ_4^{20}	n_D^{20}	Ионное число, г I_2 /100 г	Кислотное число, мг КОН/г	Карбонильное число, мг КОН/г	Гидроксильное число, мг КОН/г	Эфирное число, мг КОН/г	Содержание серы, %
		мг/100 мл	прирост содержания смол, % к предыдущему									
Керосин												
прямой перегонки бакинских нефтей	0	121	—	199	0,9561	1,4957	60,0	7,2	11,6	78,7	5,9	1,4
	6	142	17,0	193	0,9593	1,4963	65,6	6,0	10,3	69,8	6,8	2,8
	12	154	10,8	183	0,9593	1,4977	69,8	3,2	9,3	70,6	10,3	2,9
прямой перегонки грозненских нефтей	0	92	—	193	0,9546	1,4940	58	4,3	20,2	62,6	9,1	1,7
	6	115	12,5	192	0,9606	1,4931	60	3,3	18,9	70,4	11,0	2,2
	12	117	1,0	207	0,9652	1,5005	59	2,2	17,6	74,5	12,9	2,0
термического крекинга туймазинской нефти	0	497	—	192	1,008	1,5361	147	4,0	7,2	165,0	20,8	5,6
	6	683	13,8	228	1,025	1,5378	131	5,7	8,3	163,1	25,7	5,7
	12	845	12,3	236	1,032	1,5393	111	5,8	7,3	122,5	22,0	5,9
Лигроино-керосиновые фракции туймазинской нефти	0	85	—	176	0,9710	1,4985	106	3,4	0	91,7	9,9	6,0
	6	85	0	197	0,9716	1,4998	92	2,2	3,6	134,2	20,5	6,4

Таблица 23. Характеристика смол, образовавшихся в крекинг-керосине за 18 месяцев хранения [89]

Крекинг-керосин	Содержание адсорбционных смол, мг/100 мл	Молекулярный вес	ρ_4^{20}	n_D^{20}	Ионное число, г I_2 /100 г	Кислотное число, мг КОН/г	Карбонильное число, мг КОН/г	Гидроксильное число, мг КОН/г	Эфирное число, мг КОН/г	Содержание серы, %
Из башкирских нефтей										
неочищенный	670	218	1,037	1,5372	75	12	7	100	23	4,9
предварительно очищенный адсорбентом (силикагелем)	2520	261	1,030	1,5220	54	14	24	126	49	2,8
Из татарских нефтей										
неочищенный	533	183	0,9727	1,5281	146	2	0	172	10	6,7
предварительно очищенный адсорбентом (силикагелем)	2400	266	1,0345	1,5385	54	17	13	83	66	2,4

не очищенном от продуктов окисления. Они беднее сернистыми и непредельными соединениями, богаче карбонильными, карбоксильными и эфирными соединениями и имеют более высокий молекулярный вес (табл. 23).

Эти данные также подтверждают двойную роль содержащихся в топливах природных неуглеводородных соединений: с одной стороны, они вовлекаются в химические превращения, служат источником новых продуктов окисления, а с другой — защищают от окисления углеводороды топлив. Из наличия серы во вновь образовавшихся при хранении смолах следует, что растворимые в топлив-

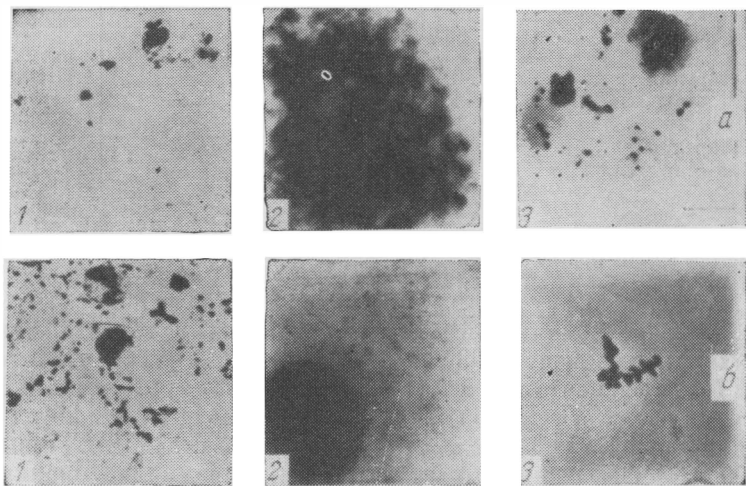


Рис. 14. Электронные микрофотографии топлив ($\times 10\,000$) [92]:
а — ТС-1; б — Т-5; 1 — в начале хранения; 2 — через 1 год; 3 — через 2 года.

сернистые соединения, остающиеся после очистки его адсорбентом, принимают участие в образовании продуктов окисления, отделяемых затем от углеводородов адсорбентом. Кроме растворимых продуктов при окислении реактивных топлив в умеренных условиях образуются и нерастворимые [33, 85, 86, 88, 91], что наблюдается и при помощи электронного микроскопа (рис. 14) [92]. При сравнении электронных микрофотографий топлив на разных стадиях хранения можно проследить увеличение числа и размеров видимых частиц в начале хранения, последующее укрупнение их и затем уменьшение их количества в топливе (вследствие оседания в емкости).

Образование нерастворимых продуктов в реактивных топливах при их искусственном старении установлено весовым методом (табл. 24), при $45\text{--}50^\circ\text{C}$ выделились нерастворимые смолистые отложения и твердые осадки в количестве $2\text{--}4\text{ мг}/100\text{ мл}$ (за 7 месяцев старения).

Т а б л и ц а 24. Образование растворимых и нерастворимых продуктов окисления при лабораторном старении реактивных топлив (данные автора и А. А. Гуреева)

Топливо	Кислотность, мг KOH/100 мл	Содержание		
		фактических смол, мг/100 мл	адсорбционных смол, мг/100 мл	нерастворимого осадка, мг/л
T-1 *				
до старения	0,39	3	16	Отсутствует
после старения	0,73	15	39	15,3
ТС-1 *				
до старения	0,26	0,5	—	Отсутствует
после старения	1,26	2,5	—	0,6
T-5 **				
до старения	0,84	3	20	Отсутствует
после старения	2,56	11	31	18,6

* Шесть месяцев при 45—50° С.
** Четыре месяца при 60° С.

Исследование смолистой части нерастворимых веществ, накапливающихся при хранении [93], показало, что они, как и смолы топлив, богаты гетероэлементами (S, N, O), но имеют больший, чем эти смолы, молекулярный вес и содержат больше кислорода (табл. 25).

В них содержится ~20% водорастворимых соединений с высоким (до 100 мг KOH/г) кислотным числом (по-видимому, оксикислот). Наиболее полярные смолистые соединения, присутствующие в топливах и образующиеся при хранении, очевидно, в первую очередь адсорбируются на твердых частицах различных загрязнений и претерпевают на их поверхности дальнейшие химические превращения.

В работе [91] приведены результаты наблюдения за образованием растворимых и нерастворимых продуктов в топливах при хранении, причем оценивалось не только их весовое количество, но и изменение фильтруемости топлива (при обычной температуре). Скорость образования нерастворимых продуктов различна в зависимости от состава топлива и условий его хранения. Быстрее они образуются в топливах термического крекинга и их смесях с топливами каталитического крекинга. В топливе каталитического крекинга, хранившемся в южной климатической зоне, через 2—3 года образовалось до 30 мг/100 мл нерастворимых продуктов. Фильтруемость топлив всех типов, в том числе и прямой перегонки (рис. 15), при хранении ухудшалась в результате образования в них осадков, отлагающихся на фильтре.

При опытном хранении в крупных емкостях товарных реактивных топлив (за первые 6 месяцев) не наблюдалось возрастания количества нерастворимых продуктов (механических примесей). Однако при отгрузке топлива из такой емкости содержание нерастворимых

Т а б л и ц а 25. Характеристика смолистых продуктов, выделенных из нерастворимых веществ, накопившихся при хранении топлив [93]

Топливо	Молекулярный вес	Элементарный состав, %					Средняя формула
		С	Н	S	N	O	
Т-1							
при обработке хлороформом . .	380	78,32	8,52	2,20	0,45	10,20	$C_{24}H_{32,4}S_{0,26}N_{0,12}O_{2,4}$
при обработке спирто-бензольной смесью	578	64,49	10,18	2,35	1,88	21,10	$C_{31,1}H_{59,0}S_{0,42}N_{0,78}O_{2,6}$
ТС-1							
при обработке хлороформом . .	358	77,97	75,6	2,14	0,63	11,60	$C_{23,2}H_{27,4}S_{0,24}N_{0,16}O_{2,6}$
при обработке спирто-бензольной смесью	414	62,48	10,58	3,72	2,00	21,22	$C_{21,8}H_{43,8}S_{0,48}N_{0,9}O_{5,5}$

продуктов в нем резко возрастало * вследствие накопления их на дне емкости, обнаруживаемого при перекачке.

Накопление нерастворимых продуктов в топливе при хранении связано с двумя видами химических превращений (мы не рассматриваем здесь загрязнение топлива извне, например пылью). Во-первых, это рассмотренные выше окислительные процессы, приводящие к постепенной трансформации нестабильных (и высокомолекулярных) углеводородных и неуглеводородных соединений через смолистые вещества в нерастворимые продукты уплотнения. Материалом для образования нерастворимых продуктов служат уже имеющиеся в топливе неуглеводородные смолистые вещества. Во-вторых, это процессы коррозии металлов топливом во время его хранения и перекачки. Особенно резко эти процессы проявляются в товарных топливах из сернистых нефтей, содержащих агрессивные меркаптаны.

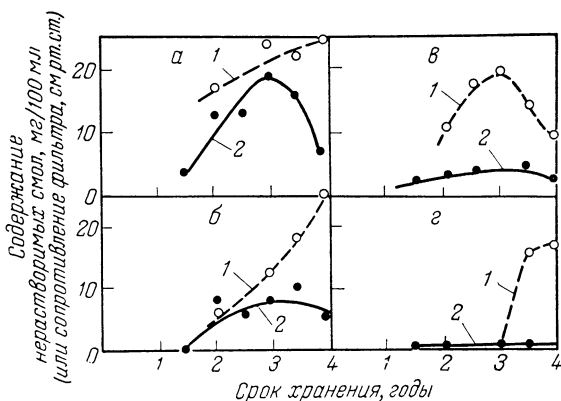


Рис. 15. Изменение фильтруемости топлив после хранения [91]:

а — топливо термического крекинга; б — смесь топлив прямой перегонки и каталитического крекинга; в — смесь топлив прямой перегонки термического и каталитического крекинга; г — топливо прямой перегонки; 1 — сопротивление фильтра; 2 — содержание нерастворимых смол.

Коррозионная агрессивность отечественных товарных топлив типа ТС-1 значительно выше, чем топлив типа Т-1, а также зарубежных товарных топлив, что определенно указывает на главную роль в топливе ТС-1 меркаптанов (в топливе Т-1 меркаптаны практически отсутствуют, а в зарубежных топливах их количество минимально). Так, коррозия стали [94] зарубежными реактивными топливами ** составляет 0,9—2,3 г/м², топливом Т-1 — 1,0—3,5 г/м², а ТС-1 — 7—10 г/м². При продолжительном хранении в агрессивных топливах накапливаются продукты коррозии, часть из которых нерастворима.

Процессы окисления и коррозии при хранении взаимосвязаны — они взаимно ускоряются, и продукты их взаимодействуют между собой, давая сложную смесь растворимых и нерастворимых в топливе соединений. Меркаптаны, как указывалось выше, могут служить инициаторами окисления углеводородов; при их окислении обра-

* По данным Н. И. Мелентьевой.

** Данные совместной работы автора с Е. С. Чуршукковым и Н. Ф. Ронжиной.

зуются агрессивные сульфокислоты [34, 36], воздействующие на металлы. Кроме того, меркаптаны непосредственно взаимодействуют с металлами, давая меркаптиды, главным образом в присутствии влаги [95, 96]. Однако металлы не только подвергаются агрессивному воздействию топлив, но и сами влияют на окислительные процессы в нем. Каталитическое влияние металлов, например, в крекинг-керосинах проявляется сильнее, чем в крекинг-бензинах (рис. 16)

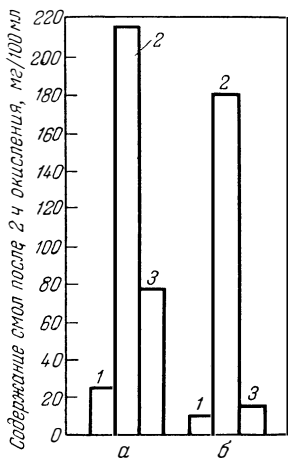


Рис. 16. Влияние металлов на окисление керосина и бензина [73] (окисление в ускоренных условиях, 110°С):

а — крекинг-керосин; б — крекинг-бензин; 1 — без металла; 2 — с медью; 3 — со сталью.

[73]. Данные об окисляемости топливных смесей, содержащих компоненты крекинга, и других реактивных топлив в присутствии и в отсутствие металлов приведены на рис. 17 и в табл. 26. Особенно резко ускоряют смолообразование в топливах медь и некоторые ее сплавы, например бронза [97].

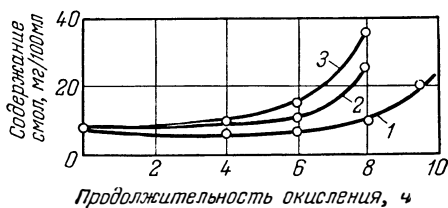


Рис. 17. Влияние металлов на смолообразование в реактивном топливе (окисление в ускоренных условиях, 110°С; данные автора и А. А. Гуреева):

1 — топливо с компонентом крекинга без металла; 2 — то же в присутствии бронзы ВВ-24; 3 — то же в присутствии меди.

В результате этих сложных, взаимно ускоряющихся процессов при хранении реактивных топлив — продуктов сравнительно устойчивых — значительно изменяются их свойства, что практически не фиксируется стандартными методами анализа.

Нерастворимые продукты, образующиеся в топливе ТС-1, обычно богаты зольными элементами и серой, в золе обнаруживаются значительные количества железа и других металлов, применяемых для изготовления емкостей. Нерастворимые продукты из топлива Т-1 высокосмолисты, содержат меньше зольных элементов и серы. Состав осадков, таким образом, подтверждает, что в топливах, содержащих агрессивные сернистые соединения, при хранении преобладает процесс коррозии, приводящие к выпадению нерастворимых соединений металлов. В менее агрессивном, но более высокомолекулярном топливе Т-1 при хранении главную роль играют процессы окисления, приводящие к образованию смолистых веществ и нерастворимых продуктов их дальнейшего уплотнения.

Т а б л и ц а 26. Влияние металлов на окисляемость реактивных топлив

Топливо	Показатель	Металл	Значение показателя
С компонентом крекинга [97] (60° С, 100 ч)	Прирост содержания фактических смол в топливе за время окисления, мг/100 мл	Без металла	1
		Медь	37
		Бронза ВВ-24	36
		Сурьма	1
		Медь + 0,9% фосфора	51
Т-2 [98] (120° С, 5 ч)	Отложения на металле, г/м ²	Сталь Х-18	Отсутствует
		Бронза ВВ-24	1,2
		Кадмий	0,8
		Цинк	Отсутствует
ТС-1 [98] (120° С, 5 ч)	То же	Сталь Х-18	»
		Бронза ВВ-24	1,0
		Кадмий	0,4
		Цинк	0,8
Т-1 (данные автора; 125° С, 6 ч)	Содержание смол, мг/100 мл фактических	Без металла	9,6
		Медь	16,8
		Без металла	4,6
	Кислотность, мг КОН/100 мл	Медь	9,8
		Без металла	1,85
		Медь	4,42

В последние годы вырабатываются новые сорта реактивных топлив, обладающих высокими эксплуатационными свойствами, — топлива гидроочистки и глубокого гидрирования.

Их состав и свойства изучены еще недостаточно. При такой очистке практически полностью удаляются меркаптаны и значительно снижается содержание остальных неуглеводородных соединений. Углеводородная часть топлива после гидрирования тоже становится стабильнее, так как в нем уменьшается количество высокоциклических ароматических углеводородов, а непредельные углеводороды почти отсутствуют.

В связи с этим полагают, что топлива, полученные гидрированием, вообще не требуют химической стабилизации присадками. Автор не разделяет эту точку зрения из-за изложенных выше соображений о защитной роли неуглеводородных соединений по отношению к углеводородам. Поскольку при гидроочистке эти соединения в значительной степени удаляются, стабильность очищенного топлива может оказаться недостаточной. Это и подтверждают данные предварительных исследований автора и другие работы [99].

Реактивное топливо гидроочистки Т-7 при хранении в лабораторном термостате склонно к смолообразованию и окислению [106]: за год хранения кислотность топлива возрастает с 0,049 до 1,18 мг КОН/100 мл. Такая тенденция наблюдается в различных товарных

образцах топлива (рис. 18)*. Особенно резко это топливо изменяется под влиянием света: уже через месяц из топлива выделяются нерастворимые смолистые продукты, а пожелтение наблюдается

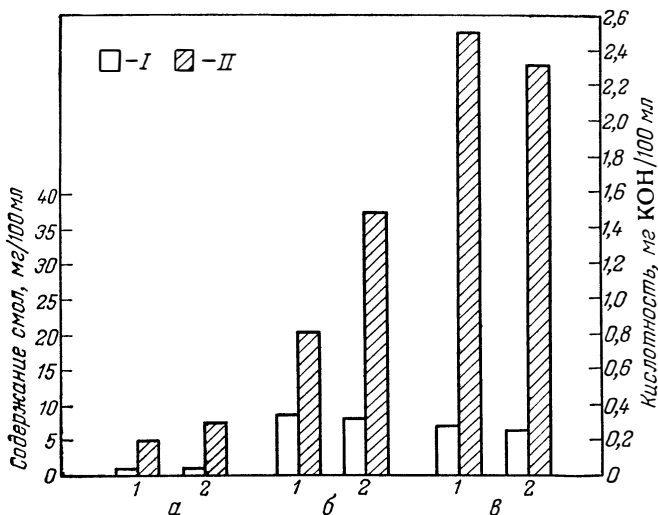


Рис. 18. Изменение свойств образцов топлива гидроочистки (Т-7) при хранении [106] (в лабораторном термостате, 45—50° С, 1 год):

I — до хранения; II — после хранения; а — фактические смолы; б — потенциальные смолы (после окисления при 150° С); в — кислотность; 1 — образец 1; 2 — образец 2.

через 10 дней. Оптическая плотность топлива при его хранении на свету возрастает неравномерно, по-видимому, вследствие одновременного образования и выпадения из раствора смолистых продуктов (рис. 19)*. Смолы, выделившиеся через 12 месяцев в виде второго слоя, составляют ~0,6 вес. %, в растворенном виде в топливе находится еще ~0,7 вес. % смол (выделены адсорбентом), кислотность топлива возрастает с 0,2 до 150 мг КОН/100 мл, перекисное число топлива достигает ~430 мг O₂/1000 г.

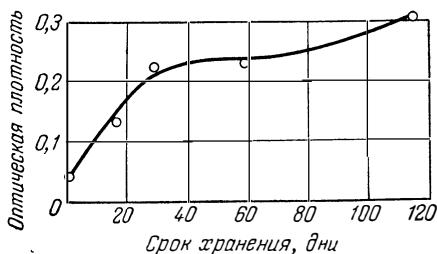


Рис. 19. Изменение оптической плотности топлива гидроочистки (Т-7) при хранении на свету.

Состав и свойства смолистых веществ, содержащихся в исходном топливе и образовавшихся [в нем при окислении на свету, приведены в табл. 27. Эти данные

* Данные автора и А. А. Кукушкина.

Т а б л и ц а 27. Состав и свойства смол, содержащихся в топливе гидроочистки и образовавшихся в нем при окислении на свету (данные автора, А. А. Кужушкина и С. А. Резвиной)

СМОЛЫ	Молекулярный вес	ρ_4^{20}	Кислотное число, мг КОН/г	Элементарный состав, % *					Средняя эмпирическая формула
				С	Н	S	N	О (по разности)	
Природные, выделенные из исходного топлива Т-7 адсорбентом	169	1,0710	66,7	72,4	9,1	7,5	0,4	10,6	$C_{10,2}H_{15,4}S_{0,4}N_{0,05}O_{1,1}$
Выделившиеся из топлива при хранении на свету в виде второго слоя	381 **	—	551	61,2	6,7	0,6	0,4	31,1	—
Извлеченные адсорбентом из топлива после его окисления на свету	162	1,0373	243	76,2	9,8	0,5	0,4	13,1	$C_{10,3}H_{15,9}S_{0,03}N_{0,04}O_{1,3}$

* Минеральные элементы отсутствуют.
 ** Растворившаяся в бензоле часть.

указывают на быстрое окисление углеводородов топлива гидроочистки с образованием перекисей, трансформация которых приводит к резкому увеличению количества смол и кислот.

При хранении топлива гидроочистки в емкостях в течение одного года окислительные изменения в нем выражаются прежде всего в повышении коррозионной агрессивности, что происходит и при искусственном старении (рис. 20). Однако топливо гидроочистки с содержанием серы 0,02% (меркаптановой серы — следы) при лабораторном хранении стабильно в течение 18 месяцев (по содержанию смол и кислотности), хотя коррозионная агрессивность его также несколько повышается [100].

Химическая стабильность топлив гидроочистки в значительной мере определяется глубиной очистки и составом товарных образцов.

Природные смолы, остающиеся в топливе гидроочистки, не выполняют, как видно, функций ингибиторов окисления. Повышенная склонность к окислению отмечалась ранее и для топлив, полученных адсорбционной очисткой.

Дизельные топлива содержат значительные количества высокомолекулярных углеводородов сложного строения, активные сернистые соединения, непредельные углеводороды и большее, чем в топливах других типов, количество неуглеводородных смолистых веществ. Все это создает благоприятные условия для возникновения и развития окислительных процессов в дизельных топливах при хранении. Однако на практике дизельные топлива считают «в физическом и химическом отношениях вполне стабильным продуктом» [42].

При хранении дизельного топлива даже в условиях южного климата в наземном резервуаре (за 3,5 года) не отмечено значительных изменений показателей его качества. Допустимый срок хранения дизельных топлив 5 лет. В то же время в зарубежной практике обеспечение стабильности при хранении дизельных и среднедистиллятных котельных топлив составляло еще недавно эксплуатационную проблему и ее разрешению было уделено много внимания как в научных исследованиях, так и в испытаниях [96, 101—103]. При хранении таких топлив сравнительно быстро образуются нерастворимые осадки различного характера, и топлива иногда становятся непригодными к применению вследствие засорения топливных фильтров двигателей и агрегатов.

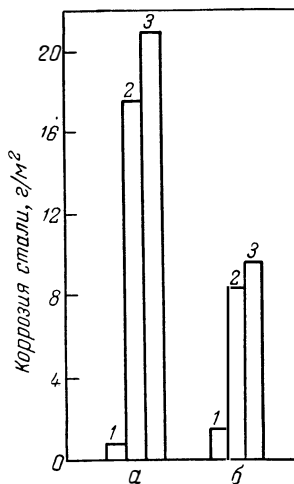


Рис. 20. Изменение коррозионной агрессивности топлива Т-7 гидроочистки при хранении (коррозия в условиях конденсации влаги по методу [94]; данные автора и А. А. Кукушкина):

а — хранение в лабораторном термостате при 45—50° С в течение года; б — хранение в резервуарах в средней климатической зоне в течение года; 1 — до хранения; 2, 3 — после хранения (2 параллельных образца).

Образование нерастворимых продуктов наблюдается в малостабильном дизельном топливе при его окислении уже через несколько дней. Это установлено по изменению рассеяния света [101], хотя фильтруемость топлива нарушается значительно позже, когда нерастворимые частицы укрупняются. При хранении в естественных условиях в топливах образуются шламы и студенистые осадки. Шламы представляют собой устойчивую водо-масляную эмульсию; в нее включены нерастворимый в топливе органический осадок, образовавшийся при окислении, а также ржавчина и грязь. Этот осадок составляет в шламе только 2%, но служит инициатором образования эмульсии; 50 вес. % в шламе составляет вода; 40% — топливо и 8% — ржавчина и грязь [96]. Состав нерастворимых осадков (табл. 28) указывает на их окислительное происхождение и участие в их образовании неуглеводородных соединений топлива.

Т а б л и ц а 28. Характеристика нерастворимых продуктов, образующихся при хранении дизельных топлив [33]

Осадок	Зольность, %	Молекуляр- ный вес	Элементарный состав, %				
			С	Н	О	S	N
Из топлива прямой пере- гонки	—	—	76,9	6,7	8,7	1,9	1,8
	—	400	78,5	6,9	8,5	1,3	3,1
	—	540	77,5	6,9	8,5	4,1	2,1
крекинга	—	—	76,1	6,3	7,7	2,6	3,4
Из смешанных топ- лив (усредненные данные) [105]	6—20	—	50—85	5—9,5	6—27	1,3—4,7	0,5—5,9

В студенистых осадках содержится около 2% меркаптидов, образующихся при воздействию меркаптанов топлива на латунные и бронзовые детали аппаратуры. Основную массу студенистых отложений (95%) составляет топливо, «загущенное» меркаптидами. Кроме того, в них содержится 1% воды и 2,2% продуктов окисления топлива [96]. Вода способствует образованию студенистых отложений, так как облегчает образование меркаптидов и стабилизирует образовавшуюся эмульсию [96].

Образование нерастворимых продуктов наблюдается также при смешении топлив прямой перегонки и каталитического крекинга. Такие смеси наиболее склонны и к образованию меркаптидов. Отечественные дизельные топлива, которые получают в основном из прямогонных фракций нефти, в отличие от зарубежных достаточно стабильны при хранении. Продукты термического крекинга использовать в дизельных топливах запрещено, а газойли каталитического крекинга, добавляемые в топлива в последние годы, также стабильнее зарубежных. Однако необходимость расширения ресурсов топ-

лив может привести к более широкому использованию компонентов каталитического крекинга и других вторичных процессов переработки нефти; кроме того, наряду с топливами малосернистыми применяются и сернистые, при хранении которых возникают специфические проблемы.

В последние годы значительно возросла выработка дизельных топлив из высокосернистых и сернистых нефтей с применением каталитической гидроочистки. В 1970 г. доля таких топлив составляла ~80% от всех товарных дизельных топлив [106]. Химическая стабильность топлив гидроочистки еще только изучается. Да и дизельные топлива прямой перегонки из малосернистых нефтей могут быть не настолько стабильными, как это следует из данных об изменении их стандартизованных показателей. Основное внимание нужно уделять стабильности сернистых топлив, прошедших гидроочистку и неочищенных, как наиболее массового и перспективного продукта. Для сернистых топлив должны быть справедливы те же закономерности, что и для реактивных топлив, но, по-видимому, нерастворимые продукты в более высокомолекулярных дизельных топливах образуются интенсивнее, чем в реактивных.

Это подтверждено определением окисляемости сернистых дизельных топлив и их компонентов при помощи лабораторных методов. По данным табл. 29 [107], доля нерастворимых продуктов твердого осадка при окислении некоторых компонентов товарных образцов дизельных топлив весьма значительна. Такие продукты образуются даже в топливах, в которых прирост содержания растворимых смол при окислении невелик. При повышении температуры окисления количество нерастворимых продуктов возрастает. Наибольшую склонность к их образованию проявляет образец товарного топлива (полученный нами непосредственно с места хранения), содержащий 20% газойля каталитического крекинга и 0,07% меркаптановой серы. Следовательно, одновременное присутствие меркаптанов и компонента каталитического крекинга нежелательно.

Во время лабораторного хранения при 45—50° С (табл. 30) сернистые топлива и их компоненты претерпевают аналогичные окислительные изменения.

По окончании хранения (4,5 месяца) количество осадка в топливе достигало в некоторых образцах ~50 мг/л.

Металлы ускоряют окисление дизельных топлив (табл. 31), причем сильнее — топлив с компонентом термического крекинга (заметно усиливается смолообразование).

Сернистые дизельные топлива, в свою очередь, сильно действуют на металлы, вызывая их коррозию в тем большей степени, чем больше они содержат меркаптанов [94, 107] и компонентов крекинга (рис. 21) [94]. Но в присутствии влаги коррозия (ржавление) в определенной степени протекает под действием и малосернистых топлив*.

* Например, коррозия стали малосернистым дизельным топливом в условиях метода [94] составляет 0,25—0,45 г/м².

Таблица 29. Окисляемость сернистых дизельных топлив и их компонентов [107]

Топливо	Исходное топливо						Окисление при 100° С в течение 2 ч			Окисление при 120° С в течение 2 ч *		
	пределы выщипания, °С	кодное число, г I ₂ /100 г	общая сера, вес. %	меркаптановая сера, вес. %	смола, мг/100 мл	кислотность, мг КОН/100 мл	смола, мг/100 мл	кислотность, мг КОН/100 мл	нерастворимые ** продукты, мг/100 мл	смола, мг/100 мл	кислотность, мг КОН/100 мл	нерастворимые ** продукты, мг/100 мл
Компонент термического крекинга												
образец 1	112—298	35,3	0,77	0,0062	35	0,34	92	9,81	2	—	—	—
образец 2	—	—	—	—	—	—	85	4,24	4	—	—	—
Газоиль каталитического крекинга												
образец 1	178—321	14,9	1,40	0,002	63	2,29	139	14,7	3	—	—	—
образец 2	202—335	6,3	0,93	0,0014	31	0,93	32	3,09	3	—	—	—
Смесь компонентов прямой перегонки и термического крекинга (70:30)	124—358	18,8	0,89	0,005	31	0,94	44	2,14	2	—	—	—
Товарное с 20% газооля каталитического крекинга	126—314	7,0	0,85	0,07	18	1,39	—	1,92	3	49	3,87	10
Смесь компонентов прямой перегонки и каталитического крекинга (80:20)												
образец 1	146—353	8,6	1,03	0,0014	18	1,10	—	—	—	42	3,85	6
образец 2	192—337	4,7	0,86	0,0011	3	1,24	—	—	—	8	3,85	6

* Окисление в присутствии медного катализатора.

** До окисления в топливе нерастворимые продукты отсутствовали.

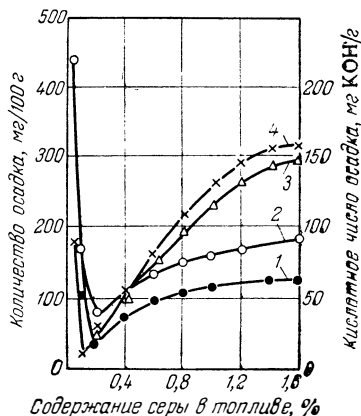
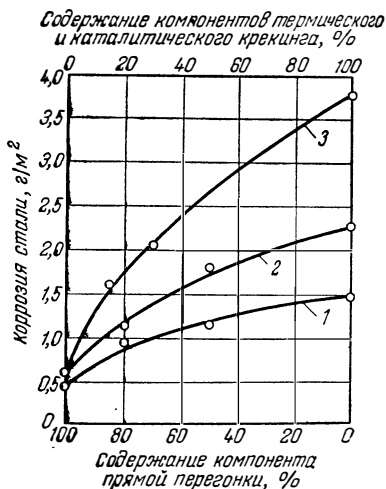
Таблица 30. Результаты окисления дизельного топлива и его компонентов при хранении в лабораторном термостате (45—50° С)

Топливо	Продолжительность хранения, месяцы	Смоли, мг/100 мл		Кислотность, мг КОН/100 мл	Осадок, мг/л	Смолистые отложения, мг/100 мл
		адсорбционные	фактические			
Сернистое прямой перегонки	0	219	27	1,24	—	—
	4,5	257	46	2,79	2,7	1,9
Газойль каталитического крекинга	0	103	31	1,33	—	—
	4,5	73,6	65	0,81	47,11	14,6
С 20% компонента каталитического крекинга и повышенным содержанием меркаптанов	0	44	10	0,34	—	—
	4,5	66,4	15	1,62	5,84	3,4
Смесь топлива прямой перегонки и компонента каталитического крекинга (20%)	0	161	18	1,1	—	—
	4,5	307,4	61	4,97	36,59	8,6
образец 1	0	88	3	1,24	—	—
	4,5	111	26	1,41	—	—
образец 2	0	313	31	0,94	—	—
	4,5	345,8	142,5	7,56	41,59	5,6

Таблица 31. Влияние металла на окисляемость компонентов дизельного топлива [107] (данные автора, Т. П. Сакодынской и А. М. Фоминой)

Топливо сернистое	Смоли фактические, мг/100 мл	Кислотность, мг КОН/100 мл	Осадок, мг/100 мл
С 20% компонента каталитического крекинга и повышенным содержанием меркаптанов (120° С, 2 ч)			
	без металла	15	4,9
с медью	44	7,52	2,2
Прямой перегонки (120° С, 2 ч)			
	без металла	5,0	1,69
с медью	6,0	2,26	4,5
Керосин термического крекинга (100° С, 2 ч)			
	без металла	35	2,82
с медью	85	4,24	2,8
С 30% компонента термического крекинга (100° С, 2 ч)			
	без металла	28	2,29
с медью	50	2,27	0,4

Процессы коррозии непосредственно связаны с окислением реакционноспособных компонентов топлива, поэтому они развиваются быстрее и глубже в топливах, содержащих активные меркаптаны или непредельные углеводороды (или и те и другие вместе). Эти легкоокисляющиеся соединения инициируют возникновение окислительных цепей и ускоряют окисление сернистых соединений и углеводородов. Продукты окисления — сульфокислоты и органические (в том



числе перекисные) кислоты в присутствии влаги коррозионно-агрессивны.

Роль сернистых соединений при окислении дизельных топлив аргументирована в работе [64].

При изменении концентрации активных сернистых соединений в топливе на кинетических кривых окисления наблюдается минимум (рис. 22), так же как в случае смолистых соединений реактивных топлив (см. рис. 13). И в этом случае неуглеводородные примеси топлив в оптимальных концентрациях защищают углеводороды от окисления. В роли ингибиторов, в частности, выступают растворимые в топливе легкоокисляющиеся меркаптаны, влияние которых различно в зависимости от строения.

Состав нерастворимых продуктов ускоренного окисления (120° С, 5 ч) сернистых дизельных топлив приведен ниже [64]:

Состав нерастворимых продуктов ускоренного окисления (120° С, 5 ч) сернистых дизельных топлив приведен ниже [64]:

	Нерастворимые продукты выделяемые спиртом	оставшиеся после экстракции
Количество, % на осадок . . .	26,9	53,5
Элементарный состав *, вес. %		
С	70,2	70,8
Н	7,5	6,3
S	7,0	3,5
O	15,3	19,4
Молекулярный вес	505	1173

* Азот не определяли.

В оставшейся после экстракции части содержатся конденсированные соединения с кислородом и серой; около $\frac{1}{3}$ осадка составляют также богатые кислородом и серой соединения вдвое меньшего молекулярного веса, которые, по данным [64], являются кислыми эфирами серной кислоты. Температура окисления была сравнительно высокой, поэтому осадки, образующиеся при хранении топлив в реальных условиях, могут несколько отличаться по составу. В образовании осадков принимают участие также азотистые и кислородсодержащие соединения дизельных топлив, о чем можно судить по следующим данным [33]:

	Количество, растворимых смоля	мг/100 мл осадка
Топливо каталитического крекинга (171—221° С) из калифорнийской нефти		
исходное	175	7
с 0,34% тиофенола	240	1300
с 0,034% тиофенола	285	600
Ненасыщенные углеводороды топлива после хроматографического разделения на силикагеле		
исходные	10	0
с 10% тиофенов	80	190
с 10% ароматических углеводородов с непредельной боковой цепью	100	120
с 10% азотистых оснований	40	75
с 0,34% диметилпиррола и 0,34% тиофенола	10	20

Примечание. Окисление при 70° С, 1 атм O₂, в течение одной недели.

Предполагают, что тиофенолы, окисляясь в сульфоновые кислоты, конденсируются с пирролами, образуя отложения, содержащие азот и серу [33]. Такие продукты составляют примерно половину выпадающего осадка. В образовании осадков участвуют и нафтолы [33].

При удалении из дизельного топлива неуглеводородных смолистых веществ (адсорбентом) количество образующихся при окислении нерастворимых продуктов уменьшается. Однако при хранении такое полностью обессмоленное дизельное топливо окисляется быстрее,

подобно тому как это установлено для бензинов, реактивных топлив и масел.

Разработанные в последние годы новые дизельные топлива гидро- и адсорбционной очистки обладают высокими первоначальными эксплуатационными свойствами. Установлено, что при кратковременном хранении (до одного года) эти свойства не ухудшаются.

Из некоторых данных об окисляемости новых дизельных топлив и их коррозионной агрессивности следует, что эти свойства разли-

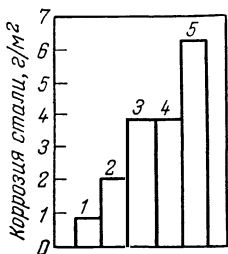


Рис. 23. Коррозионная агрессивность (во влажной среде) дизельных топлив гидроочистки по сравнению с топливами неочищенными [94]:

1 — ДЛ из малосернистых нефтей; 2 — ДЛ из сернистых нефтей (неочищенное); 3 — ДЗ гидроочистки (Московский НПЗ); 4 — ДЛ гидроочистки (Новокуйбышевский НПЗ); 5 — ДЛ гидроочистки (Рязанский НПЗ).

чаются для образцов разных заводов и зависят от глубины очистки и вида сырья. Об этом можно судить по данным, приведенным ниже:

Количество, мг/100 мл	Топливо гидроочистки		Топливо адсорбционной очистки
	№ 1	№ 2	
осадка	0,6	1,2	2,0
смола			
до окисления	3,0	8,5	3,2
после окисления	17,0	14,0	6,0
Кислотность, мг/100 мл			
до окисления	0,52	0,26	0,2
после окисления	5,17	1,77	1,05
Коррозия (Ст. 3 [94]), г/м²	4,43	6,30	3,91

Примечание. Окисление ускоренным методом: 120° С, 2 ч, медный катализатор.

Коррозионная агрессивность некоторых образцов дизельных топлив гидроочистки относительно высока (рис. 23) [108]; при искусственном старении топлив она сравнительно быстро увеличивается. Так, после 6 месяцев старения коррозия стали составляет 9—11 г/м², до старения — 4—6 г/м²; за тот же срок старения оптическая плотность некоторых образцов топлив возросла почти в 5 раз.

Таким образом, и хорошо очищенные топлива подвержены окислительным изменениям. В основном это образование смолистых и кислых соединений из высокомолекулярных углеводородов и оставшихся неуглеводородных соединений. В неочищенных топливах преобладают процессы окислительного уплотнения смолистых веществ, приводящие к образованию нерастворимых продуктов.

ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТОПЛИВ В ТОПЛИВНОЙ СИСТЕМЕ ДВИГАТЕЛЕЙ

С момента поступления в топливную систему двигателя и до сгорания топливо может претерпевать дополнительные химические изменения, так как подвергается действию новых, более жестких факторов — интенсивному перемешиванию с воздухом, контакту (в тонком слое) с нагретым металлом, повышенной температуры. Это главным образом те же изменения, что и при умеренных температурах в условиях хранения, но они в несколько раз ускорены и усложнены.

Авиационные и автомобильные бензины. Авиационные бензины являются продуктами в основном стабильными в двигателе. Дополнительного распада тетраэтилсвинца за время испарения топлива и прохождения его по системе питания не наблюдается, а углеводороды топлив не подвергаются окислению при сравнительно невысоких температурах. Однако в некоторых современных авиационных карбюраторных двигателях температура топлива может достигать 80°C , особенно, если они работают с подогревом воздуха. В таких условиях некоторые авиационные бензины, стабильные в условиях обычных температур, образуют смолистые отложения во всасывающем патрубке, что служит причиной накопления нагара на клапанах и серьезных неполадок в двигателе. Следовательно, осуществляемой химической стабилизации таких бензинов недостаточно для предохранения их от значительных изменений в топливной системе некоторых двигателей. Однако проблема стабильности этих бензинов в топливной системе имеет частное значение.

Автомобильные бензины, как продукты химически менее устойчивые, подвергаются изменениям в двигателе. Вопрос об отложении смол во всасывающей системе двигателя возник, еще когда начали применять крекинг-бензины (с 1915 г.), и интенсивно исследовался в 1928—1930 гг. [59]. Было показано, что главную роль в загрязнении двигателя играют смолы, присутствующие в бензине и определяемые при его испарении (фактические смолы); образование смол в самом двигателе если и происходит, то в незначительной степени. Такие заключения основаны на сопоставлении поведения топлива в двигателе при специальных испытаниях и количества смол в этом топливе — фактических и потенциальных. Однако прямой зависимости количества отложений в двигателе от содержания фактических смол не установлено. Отмечалось только довольно грубое соответствие этих показателей, и то со значительными исключениями.

Количество отложений во всасывающей системе обычно меньше содержания фактических смол. Смолоотложение во всасывающей системе и на клапанах в очень большой степени определяется конструкцией двигателя. Сделаны многочисленные попытки установить предельно допустимое количество фактических смол в бензине, но эти нормы имеют заведомо большой запас. При испытаниях бензинов на специальных двигателях установлено, что при содержании смол $10\text{ мг}/100\text{ мл}$ двигатель работает безупречно, при $25\text{ мг}/100\text{ мл}$

отмечается потеря мощности без значительного смолоотложения, и при 50 мг/100 мл происходит сильное засмоление всасывающей системы.

Отложение смол в двигателе определяется не только количеством их в бензине, но и в значительной степени конструкцией двигателя, степенью его изношенности, климатическими условиями и режимом эксплуатации автомобиля. Исследование смолоотложения в двигателях, работающих на современных отечественных бензинах и их компонентах [109], показало прямую зависимость между количеством фактических смол в них и смолоотложением, но только в бензинах одинакового химического состава (рис. 24), поскольку количество отложений в топливной системе зависит от состава бензинов. Об этом можно судить по данным, приведенным ниже [109]:

	Индукционный период окисления, мин	Количество смол потенциальных *, мг/100 мл	Количество отложений на пластинке во всасывающем коллекторе, мг
Бензин			
с компонентом термического крекинга (А-56)	340	33	22
с компонентом каталитического крекинга (А-72)	1000	15	10
прямой перегонки (В-70)	1000	8	6
Компонент термического крекинга	110	55	43
Компонент каталитического крекинга	885	18	19

* Окисление в присутствии меди в течение 2 ч при 110° С.

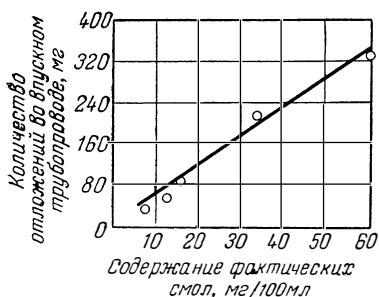


Рис. 24. Влияние смол в бензине на отложения во всасывающей системе двигателя [109].

Следовательно, чем больше в бензине легкоокисляющихся компонентов (при практически равном содержании фактических смол), тем больше отложений образуется во всасывающей системе двигателя.

Смолоотложение во всасывающей системе является одним из главных результатов изменения топлива при эксплуатации; снижения антидетонационных свойств не происходит, поскольку этот процесс требует значительного времени. Отложение смол успевает произойти в двигателе главным образом вследствие того, что во время испарения смолы концентрируются в высококипящей части топлива и содержание их в этой части резко увеличивается. В результате качественно изменяется соотношение химических компонентов в каждой капле бензина

руются в высококипящей части топлива и содержание их в этой части резко увеличивается. В результате качественно изменяется соотношение химических компонентов в каждой капле бензина

к концу ее испарения. В таком концентрате смол и совершаются с большой скоростью процессы окислительной полимеризации, сильно убыстряющиеся на нагретой поверхности металлов, особенно цветных, при энергичном насыщении топлива кислородом воздуха. За малое время смолистые соединения топлива в этих условиях успевают пройти все стадии окислительных превращений, образуя лишние отложения [104].

Затем происходит дальнейшая трансформация отлагающихся и накапливающихся нерастворимых в топливе смол в смолисто-лаковые пленки различной твердости. По составу отложения во всасывающей системе двигателя близки к смолам, выделяющимся при хранении бензина в виде второго слоя, о чем можно судить, например, по данным [58]: содержание углерода в отложениях 75,7%, в смолах 72,2%, водорода соответственно 8,7 и 7,6%, серы — 0,2 и 1,5%, кислорода — 15,4 и 15,5%.

Отложение смолистых веществ (вследствие их адсорбции, прилипания и, по-видимому, хемосорбции) на деталях двигателя способствует высокому соотношению поверхности металла, особенно цветного, и количества испаряющегося бензина. Неоднократно наблюдалось, что смолы отлагаются на латунных деталях (заборных трубках, сетках фильтров) даже при хранении бензинов в условиях обычных температур. В частности, был случай [110], когда машина не смогла двинуться с места вследствие полного засмоления двигателя, так как бензин в течение полугода хранился в медном топливном баке.

Коррозионная агрессивность бензина в топливной системе двигателя может возрастать вследствие повышенных температур. Например, полисульфиды, в обычных условиях хранения неагрессивные, нагреваясь в бензопроводах, разлагаются с образованием элементарной серы, энергично взаимодействующей с металлами [58, 111]. Сульфиды металлов, накапливаясь в топливной системе, могут вызывать засорение жиклеров, сеток фильтров и нарушать подачу топлива. С повышением температуры процессы коррозии ускоряются и любым другим корродирующим агентом (кислотами, меркаптанами).

Отложения в двигателе образуются не только в результате окислительной полимеризации смол или выделения продуктов коррозии. В испытаниях «на чистоту топливной системы» [112] установлено, что при старении некоторых бензинов, обессеренных антиокислителем*, увеличивается их перекисное число и количество отложений во всасывающей трубе испытательного стенда. То же подтверждено и другим методом [113].

Увеличение отложений в топливной системе наблюдается и при добавлении к бензину фенолов. Фенолы выделяли из бензина каталитического крекинга и добавляли к исследуемому бензину. При концентрации 190 ч. фенола на 1 млн. ч. бензина количество отложений

* Имеется в виду снижение содержания меркаптанов в результате окисления их до дисульфидов под действием N,N'-ди-втор-бутил-п-фенилендиамина.

во всасывающей трубе возрастает на 242 мг (учитывалось и увеличение отложений за счет фактических смол). При добавлении технического крезоло количество отложений также увеличивается, хотя и в меньшей степени.

Следовательно, в зависимости от химического состава и условий автомобильные бензины могут претерпевать в топливной системе двигателя дополнительные химические изменения, иногда приводящие к серьезным эксплуатационным затруднениям.

Реактивные топлива имеют более короткую историю применения, чем бензины, сорта их непрерывно обновляются, выявляются свойства, необходимые для нормальной работы двигателя. При разработке и испытаниях топлив, содержащих значительные количества непредельных углеводородов, наблюдается образование смолистых отложений на деталях плунжерного насоса двигателя. Это заставляет исследовать склонности реактивных топлив к образованию отложений в зависимости от химического состава топлива. Показано (см. стр. 85), что топлива при окислении (особенно в присутствии металлов) образуют растворимые и нерастворимые в них смолистые вещества и небольшое количество твердых осадков. Именно эти нерастворимые вещества, как полагают, являются одной из главных причин неполадок в двигателе (уже при содержании 1 мг их на 3 л топлива [33]).

При энергичном контакте топлива с поверхностью цветного металла (топливо-масляные радиаторы, роторы насосов), при повышенных температурах продукта (60—80° С) интенсивно образуются нерастворимые в топливе смолистые соединения, а наличие сравнительно большой поверхности металла по отношению к топливу спо-

Таблица 32. Зависимость склонности топлив к образованию нерастворимых отложений от содержания адсорбционных смол и непредельных углеводородов (данные автора и А. А. Гуреева)

Топливо Т-1	Содержание, мг/100 мл *			
	фактических смол	нерастворимых смол	осадка	суммы отложений (нерастворимых смол и осадка)
С адсорбционными смолами, мг/100 мл				
38	17	7	0	7
150	34	11	0.3	11,3
Без непредельных углеводородов (товарное)	20	5	2	7
С добавлением непредельных углеводородов, % **				
7,0	37	12	3	15
11	72	15	4	19

* Окисление в статических условиях при 110° С в течение 8 ч в присутствии меди.

** Добавляли углеводороды, выделенные из топлива, содержащего продукты крекинга.

собствует отложению их на этой поверхности вследствие адсорбции и прилипания. При длительной работе двигателя смолистые отложения накапливаются главным образом на трущихся деталях насоса и постепенно уплотняются. Каталитическое влияние бронзы различных марок, из которой выполнены детали топливных насосов, показано выше.

Для обычных товарных реактивных топлив нельзя установить непосредственной зависимости склонности их к образованию отложений в двигателе от содержания фактических смол, поскольку допустимое содержание этих смол в топливах невелико, а влияние их можно выявить только при более высоких концентрациях (см. рис. 13). Однако образование отложений находится в прямой зависимости от содержания смолистых веществ в топливе, например адсорбционных смол (табл. 32, рис. 25).

Влияние содержания адсорбционных смол и непредельных углеводородов в топливах на образование отложений (в мг/л) в нагревателе модельной установки видно также из приведенных ниже данных автора и А. А. Гуреева:

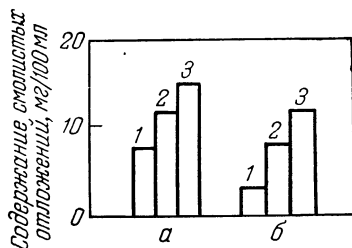


Рис. 25. Влияние адсорбционных смол на склонность реактивных топлив к образованию отложений (данные автора и А. А. Гуреева; окисление при 110° С):

а — Т-1, 14 ч; б — топливоз компонентом крекинга, 10 ч; содержание адсорбционных смол: 1 — 10 мг/100 мл; 2 — 20 мг/100 мл; 3 — 30 мг/100 мл.

Т-1 при 110° С с содержанием адсорбционных смол, мг/100 мл	
38	0,6
150	4,5
ТС-1 при 120° С	
без крекинг-керосина	0,4
с 10% крекинг-керосина	2,3
с 50% крекинг-керосина	3,8
Крекинг-керосин при 120° С	8,5
Топливо с 15% непредельных углеводородов при 120° С	6,8

Топлива, содержащие, например, непредельные углеводороды и более подверженные каталитическому влиянию металлов, при окислении легче и в большей степени образуют смолистые отложения, так как присутствующие в них смолистые вещества пополняются вновь образующимися смолами (см. табл. 32). Поэтому смолоотложение в топливной системе при умеренных температурах характерно главным образом для топлив, богатых легкоокисляющимися углеводородами, вследствие чего такие топлива считают «ненадежными».

Однако и широко применяемые товарные реактивные топлива прямой перегонки в этом отношении безупречны. Даже в самолетах

с дозвуковой скоростью и температурой в топливной системе не выше 75—80° С нередки случаи засмоления фильтров или засорения деталей топливной системы отложениями и осадками. Такие отложения и осадки образуются в основном после длительного хранения топлив вследствие выпадения на фильтрах или в топливной системе продуктов старения и дополнительных превращений их в двигателе. Эти продукты, как указывалось выше, представляют собой смесь веществ окислительного и коррозионного происхождения.

Отложения и осадки могут образовываться и при использовании свежих топлив, когда в них присутствуют реакционноспособные меркаптаны или — в исключительных случаях — элементарная сера и сероводород. Эти осадки имеют чисто коррозионное происхождение и состоят главным образом из продуктов взаимодействия коррозионного агента с металлом деталей топливной системы. Так, в осадке, отложившемся в двигателе из топлива, содержащего элементарную серу, 16% серы, зольность его 88%, количество меди в золе 47,5%.

Меркаптиды или сульфиды (меди, кадмия), являющиеся основной частью осаждающихся веществ, увлекают из топлива и смолистые вещества, которые увеличивают органическую часть осадка. Несмотря на то что содержание корродирующих агентов в реактивных топливах строго ограничено, такие осадки, особенно меркаптидные, все же образуются. Это объясняется отступлениями в технологии получения топлив или (меркаптидные осадки) высокой реакционной способностью меркаптанов и наличием активного металла (например, кадмия).

Отложение осадков любого происхождения увеличивается при повышении температуры в двигателе: интенсифицируются процессы коррозии и окисления, и вступают в силу явления, протекающие при умеренных температурах почти незаметно. Здесь имеет значение термическая стабильность реактивных топлив.

Термической стабильностью называют устойчивость топлив к образованию нерастворимых в них осадков при высоких температурах, возможных в современных теплонапряженных двигателях или в условиях полета со сверхзвуковой скоростью. С нашей точки зрения, в это понятие должны быть включены все изменения эксплуатационных свойств топлив (окисляемости, коррозионных свойств, действия образующихся продуктов на двигатель) при высоких температурах.

Эту совокупность свойств правильнее называть «высокотемпературные свойства топлив» (по аналогии, например, с низкотемпературными свойствами, характеризующими комплекс показателей качества топлив при низких температурах). Проблема высокотемпературных свойств реактивных топлив связана именно с образованием нерастворимых осадков (термической нестабильностью) при испытании новых летательных аппаратов с очень высокими скоростями. При изучении этой проблемы раскрылись и другие ее аспекты. История проблемы насчитывает лишь десять лет, поэтому нет необходимости подробного ее обзора. Уместно упомянуть, однако, что образование нерастворимых продуктов в керосинах при повышенных

температурах отмечалось еще в 1908—1909 гг., задолго до изучения термической стабильности авиационных керосинов и появления реактивных самолетов [3]. Выделение осадков из керосинов при окислении (на свету) также наблюдалось в многочисленных исследованиях [3]. В товарных реактивных топливах современных сортов образование нерастворимых осадков при 120—175° С зарегистрировано почти за 5 лет до того, как термическая стабильность стала эксплуатационной проблемой*.

Рассмотрим процессы, протекающие в реактивных топливах при высоких температурах. При повышении температуры ускоряются окисление углеводородов, полимеризация и конденсация продуктов окисления и другие процессы. Для товарных реактивных топлив

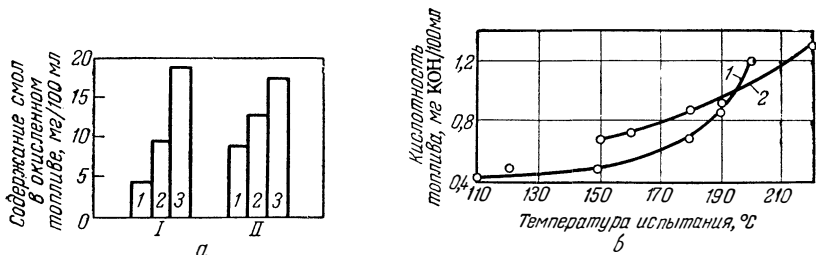


Рис. 26. Увеличение окисляемости реактивных топлив в зависимости от температуры (данные автора и А. А. Гуреева):

а — окисление в бомбах по методу [123]: I — ТС-1; II — Т-1; 1 — 150° С; 2 — 200° С; 3 — 250° С; *б* — одноразовая прокачка через нагреватель (время пребывания топлива в зоне нагрева ~2 мин): 1 — Т-1; 2 — Т-5.

это выражается в постоянном возрастании кислотности и количества смол (рис. 26). Скорость окисления увеличивается во всем интервале температур — от 100 до 250° С, представляющем практический интерес. Аномалии могут наблюдаться только при температуре полного испарения очень легких топлив, когда окисление идет уже не в жидкой, а в паровой фазе и содержание кислорода в парах снижается [114].

С повышением температуры в рассматриваемом интервале интенсифицируются все проявления коррозии как агрессивными сернистыми соединениями, так и кислородсодержащими продуктами. Вследствие главным образом этого процесса ухудшаются так называемые противозносные свойства топлив. Они исследованы только в интервале 20—130° С [115—117] (рис. 27); характер их изменения при более высоких температурах не установлен.

И наконец, главное направление изменения топлив при высоких температурах, послужившее причиной возникновения всей проблемы, — образование нерастворимых в топливе продуктов. Этот процесс начинается при температурах выше 110° С, усиливается

* Работа В. В. Рудакова, 1949 г.

при 150—180° С и замедляется с дальнейшим повышением температуры (рис. 28) [84, 118, 119].

Температурные пределы интенсивного образования осадка, а также температура наибольшей скорости его выделения различны в зависимости от молекулярного веса топлива (табл. 33). Для некоторых образцов топлив на температурной кривой образования осадков отчетливого максимума не наблюдается.

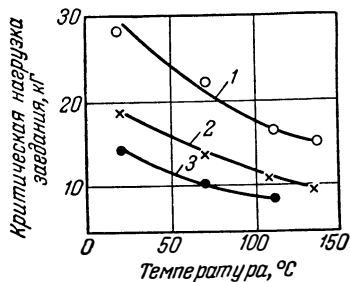


Рис. 27. Изменение противозносных свойств реактивных топлив с температурой [117]: 1 — Т-1; 2 — ТС-1; 3 — топливо с компонентом крекинга.

Разными методами могут быть установлены несколько различающиеся температурные пределы образования осадков и сам характер этого процесса даже для топлива одного и того же типа. В целом установлено, что температурная зона 150—180° С для всех обычных реактивных топлив является наиболее «опасной» с точки зрения скорости выделения осадка и что эта скорость изменяется с температурой по кривой, имеющей максимум.

Происхождение осадков окислительное. На это указывает значительное количество кислорода в их составе, а также влияние его концентрации в окисляющей среде на количество образующегося осадка

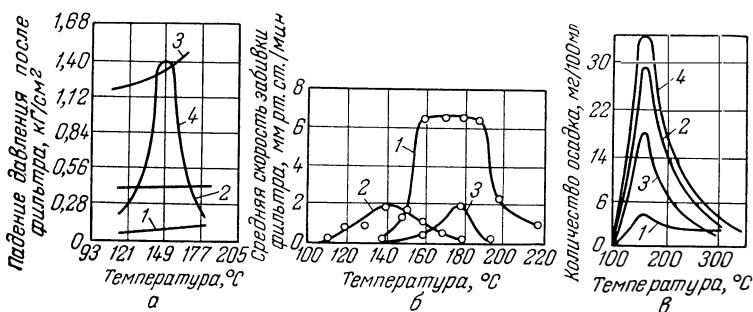


Рис. 28. Образование осадков в реактивных топливах в зависимости от температуры:

а — фильтруемость на малоразмерном стенде [84]: 1—4 — товарные образцы американских топлив; б — фильтруемость на стенде ЛТС [118]: 1 — Т-5; 2 — Т-1; 3 — ТС-1; в — окисление в статических условиях [119]: 1 — Т-1; 2 — Т-1; 3 — ТС-1 в присутствии бронзы; 4 — Т-1 в присутствии бронзы.

[114, 120, 148]. При снижении концентрации кислорода (замене воздуха на азот) прежде всего уменьшается образование новых нерастворимых продуктов окисления в топливе, а также предотвращается трансформация уже имеющихся смолистых соединений в осадки. Дан-

Таблица 33. Зависимость температурных пределов образования осадка в топливе от его молекулярного веса (по фильтруемости на стенде ЛТС, данные автора и А. А. Гуреева)

Топливо	Средний молекулярный вес	Температура, °С			Термическая стабильность топлива (условная максимальная скорость засорения фильтра), мм рт. ст./мин
		начала засорения фильтра	максимальной скорости засорения фильтра	верхнего предела засорения фильтра	
Т-1	145	110	140—150	190	2,8—1,9
ТС-1	130	140—150	160—180	190	2,8—0,5
Т-2	125	В пределах 100—200° С фильтр практически не засоряется			
Т-5	155	140	170—180	200	6,9—2,8

ные об образовании осадка (в мг/100 мл) в зависимости от концентрации кислорода в окисляющей среде приведены ниже:

Т-5 (200° С, 100 мин) [120], в среде воздуха	16,8
азота	отсутствует
Т-1 (150° С, бронза ВВ-24) [114] при концентрации кислорода, г/м ³	
288	18
200	~6
100	~2,6
ТС-1 (150° С, бронза ВВ-24) [114] при концентрации кислорода, г/м ³	
288	~10,5
200	~3,3
100	~0,6

Об образовании смол и осадков в топливе Т-1 (при 200° С, без металла, в течение 30 мин, по данным автора и А. А. Гуреева) в среде воздуха и азота можно судить по данным, приведенным ниже (в мг/100 мл):

	Воздух	Азот
Осадок	6,8	2,0
Нерастворимые смолы	31,7	0,9
Сумма отложений	38,5	2,9
Растворимые (фактические) смолы	26,0	18,0
Кислотность, мг КОН/100 мл	5,7	0,7

В присутствии некоторых металлов количество осадка, образующегося при окислении топлив, увеличивается (табл. 34). Однако такого резкого ускорения окисления под действием металла, как при смолообразовании в топливах, содержащих непредельные углеводороды, не наблюдается. Вообще катализ окисления углеводородов металлами играет наибольшую роль при умеренных температурах,

поскольку при высокой температуре цепной процесс окисления быстро развивается и без катализаторов [10].

Таблица 34. Образование осадков и смолистых отложений при высокотемпературном окислении реактивных топлив в присутствии металлов * (данные автора и А. А. Гуреева)

Топливо	Количество, мг/100 мл				Кислотность, мг КОН/100 мл
	осадка	нерастворимых смол	суммы отложений	растворимых (фактических) смол	
Т-1					
без металла	1,6	3,5	5,1	10	3,7
с кадмием	2,8	3,3	6,1	11	3,7
со сталью 12ХНЗА	3,8	5,6	9,4	12	3,7
с бронзой ВВ-24	4,4	8,5	12,9	21	7,2
с бронзой ВВ-24Н	3,2	6,0	9,2	14	3,8
с медью электролитической	5,7	7,0	12,7	19	7,4
ТС-1 **					
без металла	0,6	2,6	3,2	10	11,9
с медью электролитической	0,8	2,7	3,5	14	13,2

* Окисление в бомбе, метод [123], 200° С, 30 мин.

** В течение 60 мин.

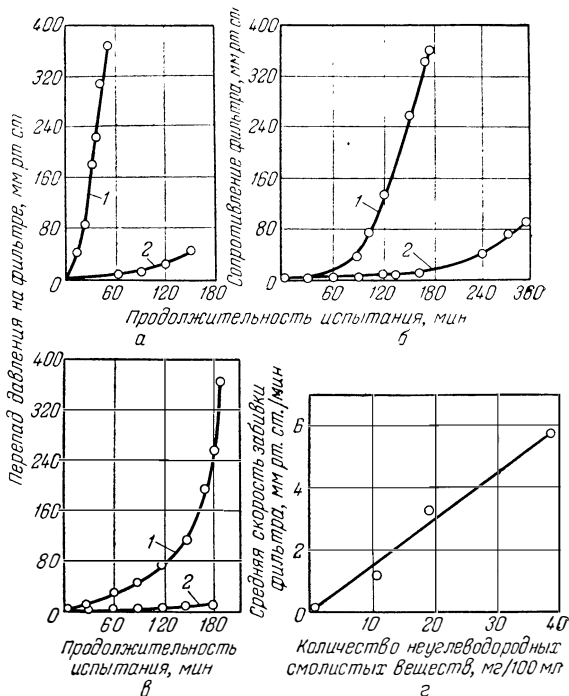
Увеличение количества осадка в присутствии металла, по-видимому, происходит главным образом в результате их химического взаимодействия с компонентами топлива. Об этом говорят данные о составе осадков (см. стр. 118), а также об увеличении количества осадка с возрастанием соотношения металл: топливо [122], приведенные ниже:

	Осадок, мг/100 мл	Отложения на металле, г/м ²	Потеря массы металла, г/м ²
Без металла	1,8	—	—
Бронза ВВ-24, отношение к топливу			
1 : 16	2,4	5,4	2,0
1 : 3	10,0	8,1	8,5
Латунь Л-62, отношение к топливу			
1 : 16	1,0	0,30	0,35
1 : 3	2,6	0,26	0,45
Сталь 12ХНЗА (1 : 1)	0,5	Отсутствуют	0
Дуралюминий Д1Т, отношение к топливу			
1 : 16	0,8	0,50	40 *
1 : 3	0,5	0,12	1,2 *

* Прирост массы.

Источником образования высокотемпературных осадков служат неуглеводородные примеси топлива. Об этом можно судить по составу осадков, более богатых, чем топливо, серой, кислородом и азотом [84, 105], и по результатам экспериментов (табл. 35, рис. 29) [121].

Рис. 29. Влияние неуглеводородных соединений на образование осадков в реактивном топливе [121] (по фильтруемости на стенде ЛТС при 180° С): а — Т-5; б — Т-1; в — ТС-1; 1 — товарное топливо; 2 — углеводородная часть топлива (без смолистых веществ); г — зависимость средней скорости засорения фильтра от содержания неуглеводородных (смолистых) веществ в топливе ТС-1.



Углеводородные части различных товарных прямогонных топлив после удаления из них смолистых неуглеводородных веществ практически в равной мере стабильны при высокой температуре, а при

Таблица 35. Влияние добавки неуглеводородных соединений на окисление топлива ТС-1 (динамический метод [124], данные автора и А. А. Гуреева)

Добавка неуглеводородных соединений, мг/100 мл	Температура окисления, °С	Количество нерастворимых продуктов окисления, мг/100 мл		
		осадка на фильтре	отложений в нагревателе	суммы осадка и отложений
0	180	0,05	1,5	1,55
19	180	0,23	4,6	4,83
38	180	0,39	8,4	8,79
10	140	0,05	1,5	1,55
35	140	0,12	2,2	2,32

добавлении к углеводородам этих веществ скорость образования осадков возрастает пропорционально их концентрации.

Об относительной роли неуглеводородных соединений и их отдельных групп можно судить по данным рис. 29 и 30. Из них следует, что на высокотемпературные свойства топлива отрицательно влияют как смолы в целом, так и природные азотистые основания или фенолы [33].

Неуглеводородные смолистые вещества крекинг-керосина влияют на термическую стабильность прямогонного топлива в значительно большей степени, чем непредельные углеводороды, что можно видеть из опытов с обессмоленным крекинг-керосином (см. рис. 31 и 33) [124]. При добавлении крекинг-керосина к топливу ТС-1 скорость образования в нем осадков при высоких температурах резко возрастает уже при содержании керосина в смеси 4—5%. Влияние крекинг-керосина, лишённого смол, проявляется только при содержании его в смеси более 25%, когда продукты окисления непредельных углеводородов могут дать существенный материал для образования осадков.

Прямогонные товарные топлива содержат группы углеводородов различной окисляемости. В этой смеси, как и в других углеводородных смесях, может быть защитный эффект одних групп углеводородов по отношению к другим (так же, как и инициирование окисления менее стабильными более стабильных групп углеводородов).

Поэтому углеводороды реактивных топлив при высокотемпературном окислении, находясь в такой смеси, сравнительно хорошо сопротивляются кратковременному действию кислорода.

Раздельное окисление углеводородов той или иной химической группы при высоких температурах позволяет выявить различия

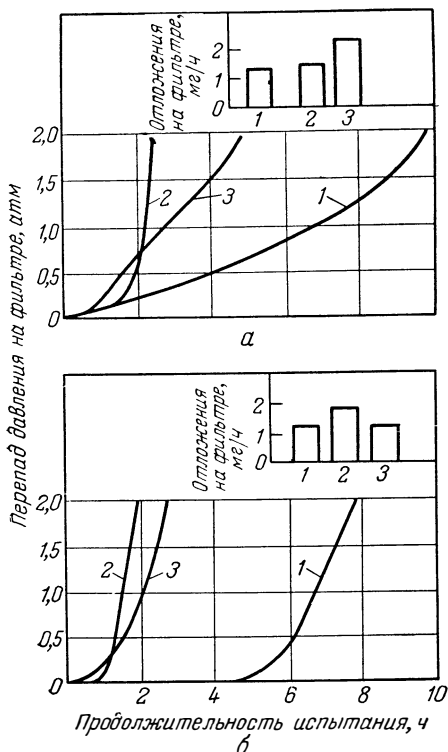


Рис. 30. Влияние неуглеводородных соединений на термическую стабильность реактивного топлива (на стенде с пятимикронным фильтром, температура 171/221° С):

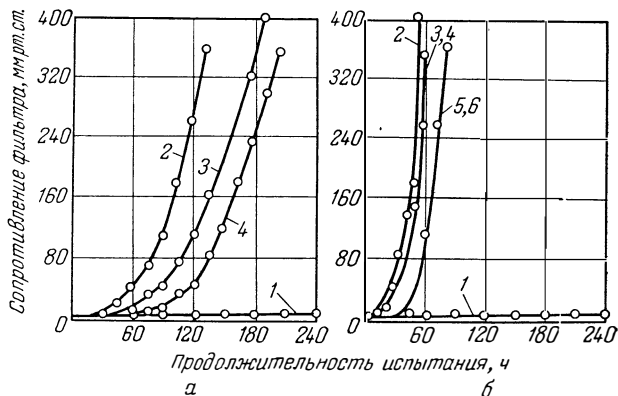
а — образец 1 компонента реактивного топлива — газойля каталитического крекинга и неуглеводородные соединения, выделенные из него: 1 — исходное топливо; 2 — добавлено 0,05% фенолов; 3 — добавлено 0,1% азотистых оснований; **б** — образец 2 компонента реактивного топлива — газойля каталитического крекинга и неуглеводородные соединения, выделенные из него: 1 — исходное топливо; 2 — добавлено 0,1% смол; 3 — добавлено 0,5% азотистых оснований.

в их окисляемости [4, 5] при 120—150° С. Исследования фильтруемости индивидуальных углеводородов и их узких групп при высоких температурах, а также образования в них осадков (см. рис. 32 и 34) показали различную устойчивость этих углеводородов при высоких температурах [83, 91, 120, 125, 126].

Результаты высокотемпературного окисления (200° С, 3 ч, продувка воздухом) смесей 15% бициклических ароматических или наф-

Рис. 31. Влияние крекинг-компонента на термическую стабильность реактивного топлива [121]:

а — при 120° С; б — при 140° С; 1 — ТС-1; 2 — крекинг-керосин; 3 — смесь ТС-1 с 50% крекинг-керосина; 4 — смесь ТС-1 с 25% крекинг-керосина; 5 — смесь ТС-1 с 10% крекинг-керосина; 6 — смесь ТС-1 с 5% крекинг-керосина (продолжительность испытания в минутах).



тено-ароматических углеводородов с нафтеновыми или изопарафиновыми приведены ниже (в мг/100 мл):

	Осадок	Смолы
Бициклические ароматические * [127]		
с изопарафиновыми **	118,6	176
с нафтеновыми ***	57,6	350
Нафтено-ароматические [128]		
с аценафтенем и изопарафиновыми **	1320	89
с аценафтенем и нафтеновыми (декалин-ном)	63	489

* Выделены хроматографией из фракции 250—330 °С гидроочищенного зеленого масла.

** Получены гидрированием продукта алкилирования бензола полимерами пропилена; осадка в этих условиях не дают.

*** Получены гидрированием продукта полимеризации диизобутилена; осадка в этих условиях не дают.

Из этих данных следует, что очень высокой стабильностью обладают изопарафиновые углеводороды и топлива, представляющие их техническую смесь. Устойчивы также нафтеновые углеводороды и топлива на их основе, и очень нестабильны би- и полициклические ароматические углеводороды, например α -метилнафталин (см. рис. 32) [83], а также технический полиалкилбензол [120]. Ароматические углеводороды с непредельными боковыми цепями, наименее стабильные при окислении углеводородов реактивных топлив [91], могут служить источником образования осадка, несмотря на малую их концентрацию в топливе. При добавлении углеводородов отдельных групп к одному и тому же топливу (см. рис. 32 и 34) в наибольшей степени

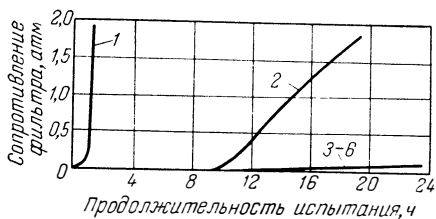


Рис. 32. Термическая стабильность некоторых индивидуальных углеводородов [83]:

1 — α -метилнафталин; 2 — тетралин; 3 — *цис*-декалин; 4 — додеканы; 5 — додецен-1; 6 — цетен.

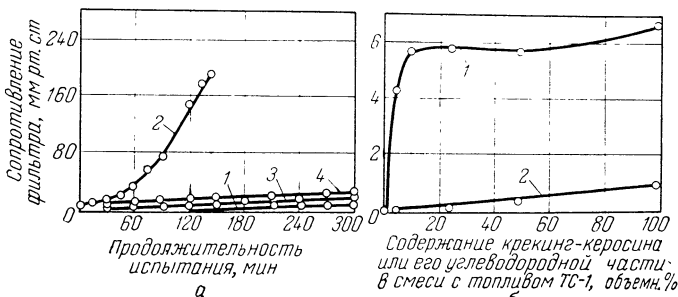


Рис. 33. Влияние непредельных углеводородов крекинга-керосина на термическую стабильность топлива [121]:

a — термическая стабильность топлива ТС-1 при добавлении к нему углеводородной части крекинга-керосина: 1 — ТС-1; 2 — углеводородная часть крекинга-керосина (без смолистых веществ); 3 — смесь ТС-1 с 10% углеводородной части крекинга-керосина; 4 — смесь ТС-1 с 25% углеводородной части крекинга-керосина; б — средняя скорость засорения фильтра в зависимости от содержания в топливе ТС-1 крекинга-керосина или его углеводородной части: 1 — крекинга-керосин; 2 — углеводородная часть крекинга-керосина (без смолистых веществ).

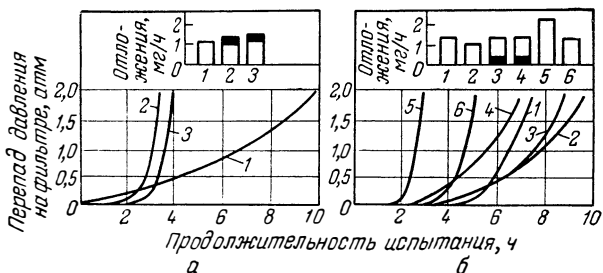


Рис. 34. Влияние углеводородов некоторых групп на термическую стабильность топлива [33] (на стенде с пятимикронным фильтром, температура 171° С/221° С):

□ — отложения на фильтре; ■ — отложения в подогревателе; *a* — образец 1 компонента реактивного топлива — газойль каталитического крекинга с добавлением фракций его хроматографического разделения: 1 — исходный газойль; 2 — с 2% фракции моноароматические — ароматические с непредельными боковыми цепями; 3 — с 2% фракции моноароматические — ароматические с непредельными боковыми цепями; б — образец 2 компонента реактивного топлива — газойль каталитического крекинга с добавлением фракций его хроматографического разделения: 1 — исходный газойль; 2 — с 0,5% парафино-нафтеновых углеводородов; 3 — с 1% олефинов; 4 — с 0,5% фракции диены — олефины; 5 — с 2% фракции диены-мошоароматические углеводороды; 6 — с 2% моноароматических углеводородов.

ухудшают термическую стабильность ароматические углеводороды с неопределенными боковыми цепями и фракция диены — ароматические углеводороды [83].

Алкилароматические углеводороды реактивных топлив при высокотемпературном окислении образуют меньше осадков, чем конденсированные бициклические [33, 125, 126]. При добавлении 15% бициклических ароматических углеводородов к термически устойчивым углеводородам стабильность последних резко понижается [127]. При 200° С термическую стабильность парафиновых и нефтяных углеводородов ухудшают нефтяно-ароматические [128]. Действие их усиливается с увеличением концентрации, а также колеблется в зависимости от строения добавляемого углеводорода; кроме того, важное значение имеют условия окисления: при 150° С отрицательное действие их в смеси проявляется значительно слабее, чем при 200° С с продувкой воздухом [127, 128].

Вообще углеводороды, которые, окисляясь при высокой температуре, склонны образовывать и продукты уплотнения, дают и осадки. Углеводороды, при окислении дающие растворимые в топливе кислые соединения (в основном без изменения молекулярного веса), стабильны в отношении образования осадков при высоких температурах. Следовательно, образование нерастворимых в топливе продуктов при высокотемпературном окислении происходит на основе присутствующих в нем или вновь образующихся неуглеводородных веществ смолистого характера.

Поскольку при высокотемпературном окислении топлива в конечном счете образуются нерастворимые продукты, имеют значение не только относительная окисляемость компонентов топлива, инициирование или ингибирование окисления, но и склонность углеводородов различных групп при окислении способствовать выделению из раствора или удерживать в нем эти твердые продукты. Показано, что при 200° С осадка выпадает значительно меньше, если бициклические ароматические [127] или нефтяно-ароматические [128] углеводороды окисляются в среде нефтяных углеводородов, а не парафиновых. Это можно объяснить пептизирующим действием растворимых смолистых продуктов окисления, которых при окислении нефтяных углеводородов значительно больше.

Смолы, образующиеся в топливах при высокой температуре, имеют больший молекулярный вес, чем первоначально присутствующие, и количество их в топливе возрастает в несколько раз. В виде нерастворимых смол выделяются соединения со значительно более высоким (в 10—20 раз) кислотным числом, содержание кислорода в них в 2—3 раза больше, чем в смолах, оставшихся растворенными в топливе (табл. 36). Соотношение растворимые смолы : нерастворимые смолы : осадок составляет в данном случае 70 : 5 : 1.

Количество осадка, выделяющегося в статических условиях при высокотемпературном окислении различных реактивных топлив, в зависимости от условий окисления составляет 2—30 мг на 100 мл топлива (до 0,05%). Для полного засорения топливного фильтра

Таблица 36. Характеристика высокотемпературных смол реактивных топлив (окисление при 200° С и давлении воздуха 7 атм) [123]

Топливо	Количество смол		Молекулярный вес	ρ_{20}^{20}	Кислотное число, мг КОН/г	Иодное число, г I ₂ /100 г	Элементарный состав, %				
	мг/100 мл	%					С	Н	S	O+N	
T-1*											
смолы растворимые**	467	0,57	186	0,9854	11	60	78,9	8,6	4,3	8,2	
смолы нерастворимые***	32	0,04	—	—	290	0	62,4	8,5	6,3	22,8	
С компонентом крекинга											
смолы растворимые**	415	0,56	184	1,0237	30	114	77,9	8,4	3,9	9,8	
смолы нерастворимые***	29	0,04	—	—	230	94	62,1	7,1	4,3	26,5	

* Количество адсорбционных смол в топливе до окисления 35 мг/100 мл, их молекулярный вес 169.

** Выделены из окисленного топлива на окиси алюминия.

*** Выпали из топлива в осадок после окисления, растворены спирто-бензольной смесью.

достаточно значительно меньшего количества осадка (меньше содержания неуглеводородных соединений в топливе). При высокой температуре не все смолистые вещества топлив превращаются в твердый осадок, значительная часть их отлагается в виде смолистого слоя на нагретых металлических поверхностях аппаратуры. Кроме того, в адсорбционных смолах топлив содержится до 30% низкомолекулярных продуктов, которые, возможно, не принимают участия в образовании осадка. В целом же количество осадка и неуглеводородных веществ в топливах — величины соизмеримые.

Засорение фильтра очень малым количеством осадка ($\sim 0,5$ мг/см²) указывает на большую роль структуры осадка и поверхностных явлений в узких каналах фильтра — твердые частицы глубоко проникают в поры фильтра и прочно адсорбируются на поверхности металла. В ряде случаев фильтр засоряется полностью, а количество осадка невозможно установить весовым методом.

Вследствие этих особенностей термическая стабильность, например, топлива T-1, определяемая по его фильтруемости, не является величиной аддитивной: при смешении стабильного и нестабильного топлив получается результат, близкий к худшему, поскольку имеющегося в последнем количества неуглеводородных соединений достаточно для образования осадка и засорения фильтра. Соответствующие данные приведены на стр. 117 (метод ЛТС, 140° С):

	Продолжи- тельность испытания до засорения фильтра, мин	Перепад давления в конце испытания, мм рт. ст.
Топливо Т-1		
товарное (неочищенное)	170	345
очищенное адсорбентом	> 300	100
Смесь Т-1 товарного и очищенного адсорбентом (1 : 1)	170	345

Примечание. Данные автора и А. А. Гуреева.

При определении количества осадка в смеси топлив статическим методом (без протока через фильтр) получен результат, близкий к расчетному (по правилу аддитивности) [129].

Состав и строение высокотемпературных осадков рассмотрен ниже. Здесь отметим только, что они не являются однородными и могут быть разделены обработкой растворителями на смолистую и твердую части, соотношение которых изменяется в зависимости от типа топлива и условий окисления. В твердой части осадка сосредоточены все минеральные элементы, тогда как смолистая часть целиком органическая. Собственно, осадком и является эта твердая часть, а смолистые соединения увлекаются ею из топлива.

Количество осадка и соотношение в нем смолистой и твердой частей зависят также от размера отверстий применяемого фильтра (табл. 37). Только при фильтрации через крупный фильтр смолистые вещества не задерживаются и относительное количество твердой части в осадке возрастает; при отверстиях размером 50 мк и менее соотношение твердой и смолистой частей в осадке практически постоянно.

Таблица 37. Количество высокотемпературных отложений в зависимости от размеров отверстий фильтра (Т-1, 200° С; данные автора и А. А. Гуреева)

Размер отверстий фильтра, мк	Общее количество осадка, мг/100 мл	Количество твердой части, % на осадок
100—120	32,8	66
40—50	76,8	25,0
20—25	100,4	24,7
10	125,2	26,6

Образование нерастворимых продуктов окисления является главным результатом химических изменений малосернистых топлив прямой перегонки при высоких температурах; в топливах, содержащих активные сернистые соединения, интенсифицируются процессы коррозии [130], что отражается на составе осадков (табл. 38).

При испытании в равных условиях на стенде с топливной аппаратурой авиационного двигателя топлива ТС-1 и Т-1 по-разному

Таблица 38. Характеристика высокотемпературных осадков, выделившихся в топливной аппаратуре, в зависимости от состава топлива (данные автора, В. А. Пискунова, А. П. Грязнова, А. А. Гуреева и Т. П. Сакодынской)

Топливо	Зольность осадка, %	Элементарный состав органической части осадка, %		
		С	Н	С+Н
Т-1				
малосернистое	34,0	44,7	7,3	52,0
смолистая часть осадка	5,7	75,1	11,8	86,9
твердая часть осадка	77,4	—	—	—
ТС-1				
сернистое с легкими фракциями	50,9	50,4	7,6	58,0
смолистая часть осадка	Отсутствует	70,2	11,0	81,2
обессеренное гидроочисткой с легкими фракциями	54,6	60,5	8,0	68,5

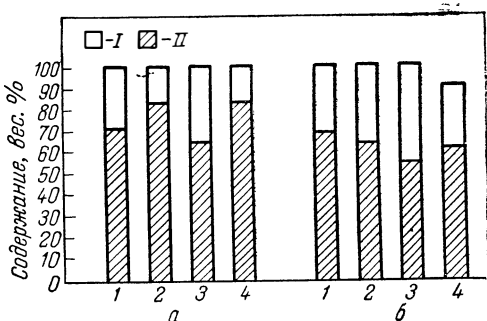


Рис. 35. Соотношение твердой и смолистой частей в осадке из различных реактивных топлив:

I — смолистая часть; II — твердая (карбонидная) часть; а — испытание на стенде с реальной топливной аппаратурой при 150° С (данные автора, В. А. Пискунова, А. П. Грязнова и А. А. Гуреева); 1 — ТС-1; 2 — ТС-1 гидроочистки; 3 — Т-1; 4 — Т-5; б — окисление статическим методом при 200° С в бомбах [82]: 1 — ТС-1; 2 — Т-1; 3 — топливо с компонентом крекинга; 4 — Т-5.

вливают на аппаратуру. Под действием (коррозионным и абразивным) осадков топлива ТС-1 диаметр жиклера увеличивается, тогда как высокотемпературные осадки топлива Т-1, наоборот, засмолывают жиклер, уменьшая его диаметр.

Как можно видеть из данных рис. 35 [121], твердой части высокотемпературных осадков образуется больше при испытании топлив в аппаратуре двигателя, чем в осадках, полученных в лабораторных условиях. Состав смолистой и твердой частей осадка (см. табл. 38) показывает, что они различаются по содержанию зольных элемен-

тов — смолистая часть практически беззольная. Суммарное содержание углерода и водорода в органическом веществе всего осадка значительно меньше, чем в смолистой части, т. е. твердая его часть богаче гетероэлементами. Это говорит о значительной роли коррозионных и абразивных процессов в образовании высокотемпературных нерастворимых продуктов, вероятном в реальных условиях применения топлив.

Все массовые сорта товарных реактивных топлив при высокой температуре нестабильны. О термической стабильности малосернистых топлив (Т-1 и более тяжелых — Т-5) можно судить и по количеству осадка, образующегося при окислении, и по фильтруемости их; топливо же ТС-1, относительно более легкое, не всегда можно охарактеризовать по этим показателям, так как в основном при высокой температуре усиливается его коррозионная агрессивность. В результате повышаются коррозия и износ трущихся частей аппаратуры и увеличивается количество отложений, что видно из данных, приведенных ниже (ускоренное окисление, 120° С, 25 ч) [130]:

	Количество осадка, %	Коррозия, г/м ²	Количество отложений на металле (бронза ВВ-24), г/м ²
ТС-1 с содержанием меркаптановой серы, %			
0,0015	2,9	4,3	6,6
0,0034	4,2	8,2	6,5
0,0050	2,1	12,4	9,6
0,0053	2,4	22,6	13,1
Т-1	6,0	2,5	3,5

Новые сорта реактивных топлив обладают улучшенными эксплуатационными свойствами, в том числе высокотемпературными. Однако, как отмечалось выше, углеводороды топлив гидроочистки не имеют естественной защиты от окисления, и эта особенность их состава проявляется и при высокотемпературных испытаниях. Например, противоизносные свойства топлива ТС-1 гидроочистки при повышенных температурах ниже противоизносных свойств не только топлива Т-1, но и неочищенного ТС-1 [116]. В табл. 39 охарактеризованы высокотемпературные свойства некоторых образцов топлив новых сортов; там же для сравнения приведены результаты оценки образцов зарубежных топлив.

Для суждения о том, сохраняются ли в течение длительного срока первоначальные свойства очищенных топлив или они изменяются быстрее, чем в топливах неочищенных, пока нет достаточного материала. При проверке лабораторным хранением образца топлива гидроочистки, оптимально очищенного (0,02% общей серы и следы меркаптанов), установлено [100], что за 18 месяцев старения его термическая стабильность практически не изменяется, а коррозионные свойства несколько ухудшаются: коррозия при 120° С (бронзы ВВ-24) за 25 ч составляет до старения 0,4 г/м² и после старения 1,7 г/м², отложения на пластинке соответственно 0,6 и 2,3 г/м². Однако при хранении некоторых образцов топлива Т-7 в течение 1 года уже отмечалось снижение их термической стабильности [106] (по осадку и, особенно, по потенциальным смолам).

Товарные образцы топлива гидроочистки не имеют строго постоянного состава, и их высокотемпературные свойства, а также изменения этих свойств при хранении могут быть различными.

**Таблица 39. Высокотемпературные свойства отечественных
и зарубежных реактивных топлив (данные автора,
А. А. Гуреева и А. А. Кукушкина)**

Топливо	Термическая стабильность (метод ЛСАРТ, 150° С), мг/100 мл	Количество потенциальных смол после окисления при 150° С, мг/100 мл	Термическая стабильность (метод ЛТС)		
			температура начала засорения фильтра, °С	продолжительность испытания до засорения фильтра, мин	перепад давления в конце испытания, мм рт. ст.
Т-1 адсорбционной очистки	0—2	8—10	> 180 *	> 300	До 5
Т-5 адсорбционной очистки	1—2	10—12	> 180 *	> 300	До 100
Т-6	2	15	> 180 *	> 300	До 50
Т-7	1,5—2	4—6	>> 180 *	> 300	До 100
JP-1 (США)	5	12	< 150	240 (при 150 °С)	345
JP-4 (США)	6	9	> 150	285 (при 180 °С)	345
ATF (Англия)	7	7	> 150	> 300	10

* При 120—180° С фильтр не засоряется.

Изменение высокотемпературных свойств реактивных топлив при хранении является важным эксплуатационным вопросом. За рубежом в последние годы ему уделяется все больше внимания [131—134]. В некоторых материалах указывается, что термическая стабильность топлив при повышенной температуре иногда ухудшается уже через 3 недели хранения [133].

Изменение термической стабильности товарных реактивных топлив (Т-1, ТС-1) при длительном хранении наблюдалось нами в течение нескольких лет. Направления этого изменения предварительно установлены в результате искусственного старения. На примере Т-1 и Т-5 можно проследить возрастание склонности топлив к образованию высокотемпературных осадков под влиянием старения (рис. 36). Электронные микрофотографии топлива до и после старения показывают накопление в них твердых частиц и увеличение их размера (см. рис. 36, б) [92].

Испытание динамическим методом термической стабильности топлив, хранившихся длительное время в складских условиях, показывает, что образование осадков, засоряющих фильтры, начинается при температурах, более низких (на 10—20° С), чем в аналогичных свежих топливах; термическая стабильность при одинаковой температуре, выражаемая продолжительностью испытания до засорения фильтра, половины обследованных образцов хуже, чем свежих топлив (рис. 37), и примерно в 1/3 из них резко понижена.

На нескольких образцах удалось проследить изменение термической стабильности одного и того же топлива с начала его хранения в течение нескольких лет. Установлено несколько общих закономерностей. В первые месяцы хранения склонность топлив к образованию высокотемпературных осадков возрастает, далее термическая стабильность топлив не изменяется или даже улучшается (рис. 38), оставаясь в конечном счете меньшей, чем для свежего топлива [129, 135].

Ухудшение термической стабильности выражается как в увеличении скорости образования осадка при равных температурах испытания (150 и 180° С), так и в снижении температуры начала образования осадка в данном топливе. Это изменение наиболее опасно, поскольку температура начала образования осадка определяет максимальную температуру, до которой можно применять топливо. Для

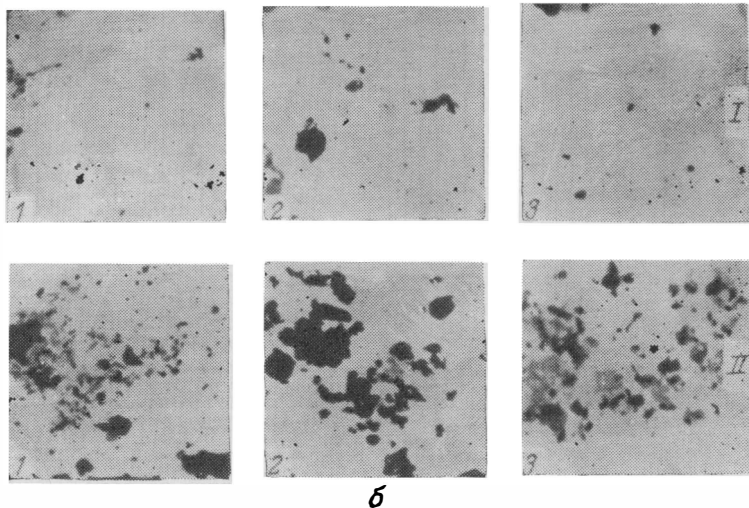
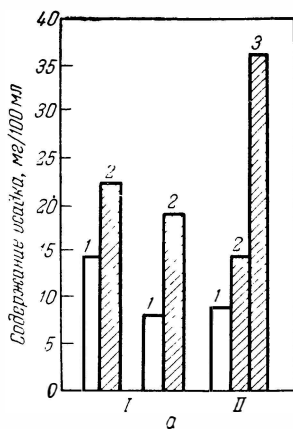


Рис. 36. Образование высокотемпературных осадков в свежем топливе и после искусственного старения (данные автора и А. А. Гуреева):

a — содержание осадка: I — Т-1; II — Т-5; 1 — до старения (окисление при 150° С); 2 — после старения (окисление при 150° С); 3 — после старения (окисление при 180° С); *б* — электронные микрофотографии свежих и состарившихся реактивных топлив [92] (увеличение $\times 10\ 000$): I — до старения; II — после старения при 45—50° С в течение 2 месяцев: 1 — ТС-1; 2 — Т-1; 3 — Т-5.

многих образцов свежего топлива (практически для всех ТС-1) она выше 150° С, отдельные же из них после 3 лет хранения нельзя считать пригодными к применению уже при 120° С, а ряд образцов топлива Т-1 — даже при 110° С.

Термическая стабильность изменяется по-разному в зависимости от состава и свойств топлива, в некоторых образцах она сохраняется на уровне первоначальной, тогда как в других резко ухудшается [135]. Выявить какую-либо непосредственную зависимость скорости

ее изменения от показателей физико-химических свойств или состава по имеющимся данным не представляется возможным. Установлено, что топлива, более богатые меркаптанами, изменяются в начале хранения быстрее. Но это не единственный фактор, так как различия в изменении термической стабильности при хранении наблюдаются и в топливах с практически равным содержанием меркаптановой серы.

Изложенные выше заключения сделаны на основании наблюдения только за осадкообразованием при высоких температурах, т. е.

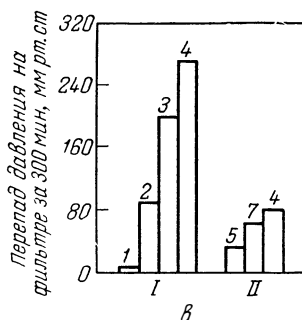
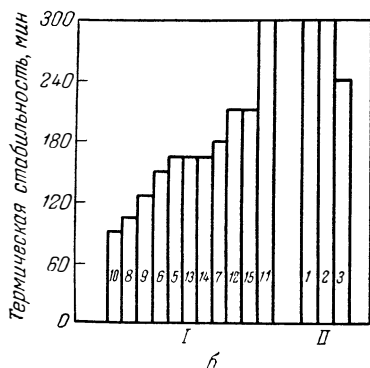
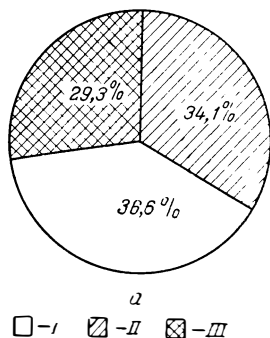


Рис. 37. Термическая стабильность реактивных топлив свежей выработки и хранившихся на складах:

а — топлива после 2—5 лет хранения (по оценке ~40 образцов топлив динамическим методом, при 150° С [135]): I — доля топлив с термической стабильностью на уровне свежих топлив; II — доля топлив с пониженной термической стабильностью, но пригодных для эксплуатации; III — доля топлив с термической стабильностью, резко пониженной по сравнению со свежими топливами;

б — ТС-1: I — после 5 лет хранения; II — свежей выработки; в — Т-1: I — после 5 лет хранения; II — свежей выработки; 1—15 — различные образцы топлив.

за термической стабильностью в узком смысле этого термина. При хранении топлив ухудшаются и другие их высокотемпературные свойства. Поскольку это ухудшение никак не регистрируется обычными физико-химическими показателями, необходим специальный контроль за эксплуатационными характеристиками топлив, разработанных в последние годы*. Предельная температура топлив

* Стандартами нормируется только термическая стабильность, определяемая статическим методом.

после длительного хранения должна быть ниже, чем для аналогичных топлив свежей выработки. Мы полагаем, что топлива после 3 лет хранения можно применять при температуре не более 100°C . Допустимая продолжительность хранения реактивных топлив новых сортов пока не установлена.

Состав высокотемпературных осадков и нерастворимых продуктов, выделяющихся в топливах при хранении, можно видеть из данных табл. 40. Все эти осадки богаты кислородом и другими гетероэлементами. Различаются они в основном зольностью, т. е. относительной долей продуктов коррозии.

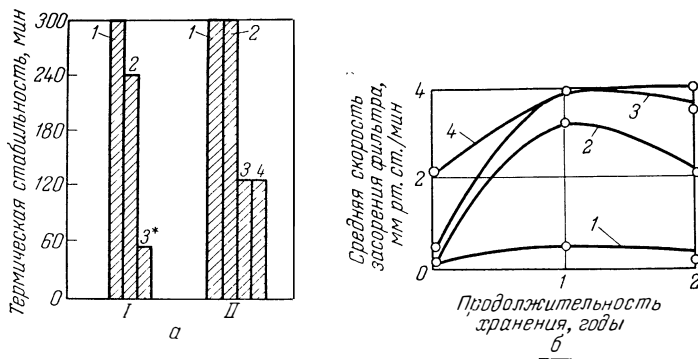


Рис. 38. Изменение термической стабильности реактивных топлив при хранении [135] (оценка динамическим методом [124]):

a — хранение в резервуарах в средней климатической зоне: I — Т-1, 150°C ; II — ТС-1, 150°C ; 1 — до хранения (все образцы); 2—4 — различные образцы после 3 лет хранения; 3* — топливо, подвергнутое перекачке; *b* — изменение средней скорости засорения фильтра при хранении топлива в бочках (средняя зона): 1 — ТС-1, 150°C ; 2 — ТС-1, 180°C ; 3 — Т-3, 150°C ; 4 — Т-5, 180°C .

Сходство в составе высокотемпературных осадков и продуктов, образующихся при хранении топлив, указывает на общность механизма их образования. При умеренных температурах хранения топлива протекают те же процессы, что и при высоких температурах, только скорость их неизмеримо меньше. При хранении окислительным изменениям подвержена только наименее устойчивая часть неуглеводородных соединений и углеводородов топлив, тогда как при высоких температурах в окисление вовлекаются остальные неуглеводородные соединения и высокомолекулярные углеводороды топлива.

Если топливо уже претерпело первую стадию окислительных изменений в процессе длительного хранения, естественно, изменения при высокой температуре в нем будут протекать интенсивнее, чем в топливе свежем. Аналогичная картина наблюдается и в топливах, подвергавшихся кратковременному действию света или термической обработке (при $50\text{--}100^{\circ}\text{C}$).

Поскольку при окислении реактивных топлив образуются нерастворимые продукты, а от их потенциального содержания зависит

Таблица 40. Характеристика осадков, выделяющихся из реактивных топлив при высоких температурах и при хранении

Осадок из топлива	Зольность, %	Элементарный состав органической части, %			
		С	Н	С+Н	сумма гетероэлементов
США [33]					
на трубке нагревателя стенда	5,3	74,5	4,9	79,4	20,6
на фильтре стенда . . .	20	50,1	6,1	56,2	43,8
при окислении в бомбе на форсунках авиационного двигателя	6,0	63,4	5,5	68,9	31,1
	34,4	48,1	6,1	54,2	45,8
Т-1 *					
на фильтре лабораторного стенда ЛТС, 150 °С при окислении в бомбе при 200 °С	6,6	80,5	4,9	85,4	15,6
	3,4	66,1	6,6	72,7	37,3
ТС-1					
в баке испытательного стенда, 150 °С после 5 лет хранения, на фильтре самолета без топливо-масляного радиатора [136]	50,8	44,7	7,3	52,0	48,0
	54,6	42,7	5,7	48,4	51,6

* Данные автора, А. А. Гуреева и Т. П. Сакодынской.

термическая стабильность топлива, эта характеристика при хранении топлива изменяется весьма своеобразно. В начале хранения в топливе образуются мельчайшие частицы нерастворимых продуктов (см. рис. 14), которые при высокотемпературном его окислении служат центрами выделения осадков. При увеличении срока хранения топлив первоначально образовавшиеся нерастворимые частицы укрупняются и оседают на дно и стенки емкости. Термическая стабильность такого топлива может оказаться даже несколько лучше, чем топлива меньшего срока хранения (см. рис. 38). При дальнейшем хранении топлива в окисление вовлекаются уже новые его составляющие, образуются новые частицы нерастворимых продуктов, развиваются процессы коррозии, поставляющие дополнительные количества нерастворимых в топливе соединений, и в зависимости от химического состава топлива его термическая стабильность может вновь значительно снижаться. В реальных условиях эта схема усложняется влиянием многочисленных побочных факторов.

Дизельные топлива. Применение дизельных топлив в двигателе осложнено коррозией аппаратуры сернистым топливом при длительном стоянии машин и образованием смолисто-лаковых отложений

в форсунках форсированных двигателей с высокой температурой в топливной системе.

Коррозия деталей топливной системы двигателя происходит при попадании влаги в топливо: конденсации влаги из воздуха и паров над топливом (пуск и остановка двигателя, длительная консервация, перемена температуры и влажности воздуха), а также при эксплуатации морского и речного транспорта. Этот процесс особенно интенсивен в сернистых топливах, и по-видимому, в топливах гидроочистки, поскольку, как показано выше, у них отсутствуют достаточные защитные свойства.

Для двигателей некоторых типов, где температура топлива до камеры сгорания достигает $160\text{--}180^\circ\text{C}$, характерно засмоление форсунок. Это принципиально то же явление, что и в случае реактивных топлив. До определенной температуры топливо ведет себя в двигателе удовлетворительно, с повышением температуры в топливе разного химического состава происходят различные изменения. Иногда они настолько интенсивны, что топливо нельзя применять в двигателе данного типа.

Мы полагаем, что химизм и механизм окислительных изменений в этом случае аналогичны изменениям реактивных топлив, и главная причина засмоления форсунок двигателя — в конечном счете образование в топливе нерастворимых продуктов, которые, выпадая из топлива, увлекают за собой и растворенные в нем смолы. Однако дизельные топлива подвергаются таким изменениям несравненно больше, чем реактивные, так как в них значительно больше неуглеводородных смолистых веществ и высокомолекулярных углеводородов сложного строения. Поэтому и окислительные изменения дизельных топлив при высоких температурах имеют характерные черты.

При 160°C осадки образуются во всех сернистых топливах и в наиболее стабильных малосернистых топливах прямой перегонки. Значительно возрастает также в отдельных топливах количество растворимых смолистых веществ (определено по фактическим смолам). Нерастворимые продукты резко ухудшают фильтруемость топлив при высоких температурах (рис. 39), которую оценивали, пользуясь стендом, а также методом, разработанными для исследования реактивных топлив (см. гл. 5). По высокотемпературной фильтруемости дизельные топлива можно разделить на несколько групп:

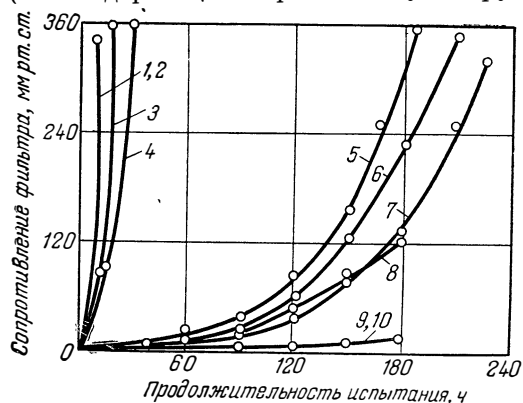
сравнительно стабильные топлива, к которым относится большинство малосернистых прямогонных топлив;

исключительно нестабильные топлива, к которым относятся топлива с высоким содержанием меркаптанов и с газойлем каталитического крекинга, либо с утяжеленным газойлем каталитического крекинга, или с продуктом термического крекинга;

топлива, занимающие промежуточное положение, к которым относятся отдельные образцы прямогонных топлив и легкий газойль каталитического крекинга.

Высокотемпературная фильтруемость дизельных топлив является одним из важных показателей их потенциальной стабильности в

топливной системе двигателя, поскольку образование нерастворимых продуктов, как и в случае реактивных топлив, служит основной причиной засорения форсунок. Действительно, топлива в зависимости от химического состава аналогично ведут себя при испытании на форсуночном стенде в интервале температур 125—185° С (см. гл. 5). Засмоление форсунок начинается при самой низкой температуре, когда испытываются топлива с компонентом термического крекинга (или содержащие меркаптановую серу и продукты каталитического крекинга), имеющие и худшую фильтруемость.



В целом дизельные топлива образуют нерастворимые продукты при температурах, более низких, чем реактивные. Большинство исследованных образцов засоряет фильтр менее чем за 4 ч (см. рис. 39), а некоторые не выдерживают испытания уже при 100° С (рис. 40), тогда как все реактивные топлива до 100° С стабильны.

Рис. 39. Оценка стабильности дизельных топлив при высокой температуре (по фильтруемости):

1—4 — нестабильные топлива; 5—8 — топлива средней стабильности; 9, 10 — высокостабильные топлива (продолжительность испытания в минутах).

Дизельные топлива улучшенных сортов (гидроочистки, адсорбционной очистки), содержащие минимальное количество меркаптанов, смолистых веществ и малостабильных углеводородов, имеют сравнительно неплохие высокотемпературные свойства (табл. 41).

При оценке лабораторными методами в довольно жестких условиях [137] топлива гидроочистки оказались практически равно-

Таблица 41. Высокотемпературные свойства дизельных топлив новых сортов (окисление при 100° С, в течение 2 ч, с медным катализатором [137])

Топливо	Осадок * после окисления, мг/100 мл	Фактические смолы, мг/100 мл		Кислотность, мг КОН/100 мл	
		до окисления	после окисления	до окисления	после окисления
Гидроочистки					
образец 1	5,8	3,0	3,8	0,52	2,88
образец 2	3,6	8,5	27	0,26	2,52
Адсорбционной очистки	4,4	3,2	14	0,20	1,05
Из малосернистой нефти (образец для сравнения)	8,0	8,6	34	0,66	6,43

* Осадок до окисления во всех топливах отсутствовал.

ценны топливу из малосернистых нефтей и превосходили сернистое неочищенное топливо (табл. 42, рис. 41). При температурах до 165° С при работе на топливах гидроочистки, как и на топливах малосернистых, не нарушается работа распылителей форсунок в условиях форсуночного стенда (табл. 43).

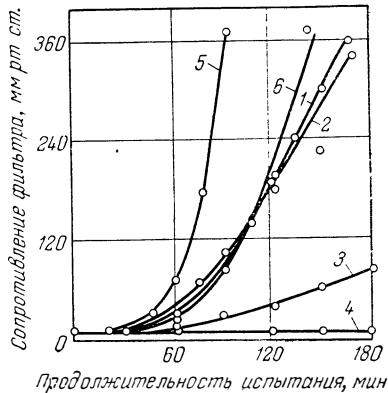
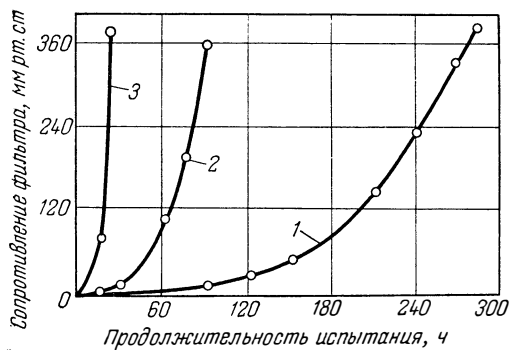


Рис. 40. Фильтруемость дизельного топлива при различных температурах (стенд ЛТС, диаметр отверстий фильтра 36 мк, топливо сернистое):

1 — при 100° С; 2 — при 120° С; 3 — при 140° С; (продолжительность испытания в минутах).

Рис. 41. Фильтруемость при высокой температуре некоторых образцов дизельных топлив гидроочистки (стенд ЛТС, 160° С [137]):

1—3 — образцы топлива ДЛ гидроочистки; 4—6 — образцы топлива из малосернистых нефтей.

Таблица 42. Влияние условий окисления на стабильность дизельных топлив гидроочистки [137]

Топливо	140° С, 20 ч			150° С, 5 ч, 6 л/ч воздуха			
	осадок, %	кислотность, мг КОН/100 мл	оптический коэффициент **	поглощение кислорода, мг/100 мл	осадок, %	кислотность, мг КОН/100 мл	оптическая плотность **
ДЛ							
Рязанского НПЗ . . .	0,22	0,52 */2,43	0,039 */0,166	18,8	0,091	10,55	1,437
Новокуйбышевского НПЗ . . .	0,29	0,26 */2,86	0,054 */0,224	24,5	0,036	9,45	1,063
Московского НПЗ . . .	—	—	—	—	0,065	12,86	1,893
малосернистое	0,54	0,66 */10,15	0,089 */0,617	51,0	0,072	15,88	1,292
Л сернистое (неочищенное)	—	—	—	—	0,146	19,80	2,940

* В числителе — значения до окисления.

** На приборе ФЭКМ — величина, обратная натуральному логарифму коэффициента светопропускания.

Таблица 43. Результаты оценки дизельных топлив гидроочистки на форсуночном стенде [137]

Топливо Д.Т	Температура распылителя форсунок, °С	Давление топлива в форсунке в конце испытания, кг/см ²	Усилие извлеченной иглы из корпуса распылителя, кг	Толщина лаковых отложений на участке иглы распылителя, мм	Количество отложений на фильтре форсунок, мг
Гидроочистки Рязанского НПЗ	165	205	Свободно	Отсутствуют	1,1
	185	210	0,35	0,35	2,3
Новокуйбышевского НПЗ	165	210	Свободно	0,4	1,3
	185	210	2,7	0,6	2,7
Из малосернистых нефтей	165	215	1,2	Следы	0,5
	185	215	0,7	2,8	1,4

Отечественная и зарубежная практика не располагает материалами о сохранении первоначальных свойств этих топлив в течение длительного срока. Высокотемпературные свойства обычных товарных дизельных топлив со временем ухудшаются. Специальных наблюдений за этим изменением не проводилось, однако испытания отдельных образцов топлив лабораторными методами и на форсуночном стенде показывают, что топливо, хранившееся несколько лет, имеет худшие высокотемпературные свойства, чем свежее топливо аналогичного типа.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Рассматривая химические превращения углеводородных топлив различного состава в разных условиях применения, можно проследить определенные закономерности, характерные, видимо, для всех нефтяных фракций. Эти закономерности очень важны для того, чтобы оценить возможность использования топлив и решить вопрос о способе их стабилизации.

При окислении нефтепродукта атаку кислорода принимает на себя, в первую очередь, та группа соединений, которая в данном продукте легче всего окисляется; она может служить или защитным барьером для остальных соединений, или инициатором их химических изменений. В прямогонных продуктах такими соединениями могут служить смолистые неуглеводородные вещества [85], сернистые соединения [64], а в их отсутствие — высокомолекулярные ароматические углеводороды [4]. Эти соединения способны выполнять защитную роль только при наличии необходимых соотношений окисляемости, количества и состава их и остальных соединений. Так, смолистые и сернистые соединения в топливах действуют как ингибиторы в очень малых концентрациях — соответственно 0,05 и 0,01%,

ароматические углеводороды в маслах — до 10% и т. д. При превышении оптимальных концентраций в смеси соединение, служившее ингибитором, может оказывать противоположное действие и ускорять окислительные превращения. Поскольку из нефтяных фракций при очистке удаляются в первую очередь наиболее реакционноспособные соединения, наряду с удалением потенциальных инициаторов окисления углеводороды лишаются защитных веществ. При окислении таких очищенных продуктов химическим превращением подвергаются те соединения, которые в неочищенных топливах относительно стабильны, так как защищены легче окисляющимися веществами.

Однако в зависимости от свойств компонентов смеси легкоокисляющиеся соединения даже в относительно малых концентрациях могут служить не ингибиторами, а инициаторами окисления, если в окисляющейся смеси имеются компоненты, легко воспринимające их действие. Так, для возбуждения окисления во всей смеси с непредельными соединениями достаточно ничтожных количеств легкоокисляющихся инициаторов (например, диеновых углеводородов). Эта закономерность характерна для многих товарных нефтепродуктов, особенно получаемых вторичными процессами переработки нефти, и имеет особое значение для выбора глубины их очистки и использования очищенных продуктов.

Вторая важная закономерность относится к окислению нефтяных фракций от керосиновой и выше. При их окислении наблюдается своеобразная зависимость скорости реакции от температуры: до определенной температуры скорость окисления (измеряемая по поглощению кислорода или образованию продуктов реакции) возрастает, как обычно, но по превышении некоторого значения температуры скорость образования продуктов реакции резко увеличивается (главным образом нерастворимых); при дальнейшем повышении температуры она достигает максимума и затем значительно снижается.

На рис. 42 приведены кривые зависимости от температуры скорости образования продуктов окисления реактивных и дизельных топлив и моторного масла, иллюстрирующие указанную выше закономерность. Значение предельной температуры, за которым скорость реакции резко возрастает — «температурного порога» реакции, — различно для продуктов разного молекулярного веса (оно частично зависит также от условий метода). Не отвергая возможности иных толкований этого явления, мы объясняем его доминирующей при высоких температурах ролью физико-химических процессов изменения фазового состояния образующихся продуктов окисления по сравнению с чисто химическими реакциями.

При окислении бензиновых фракций не отмечалось ни температурного порога, ни температурного максимума, так как в них почти не содержатся природные смолистые вещества. Между тем именно названные вещества являются причиной необычной для углеводородов зависимости скорости окисления от температуры; поэтому для всех фракций от керосина и выше (поскольку в них присутствуют

природные смолистые вещества) можно наблюдать принципиально одинаковый характер температурных кривых окисления.

Смоли, находясь в нефтепродукте в малых концентрациях, образуют истинный раствор в углеводородах [20, 138, 139]. При окислении смолы переходят в продукты типа асфальтенов, сохраняющиеся в растворе, но уже в виде коллоидных частиц, пептизированных

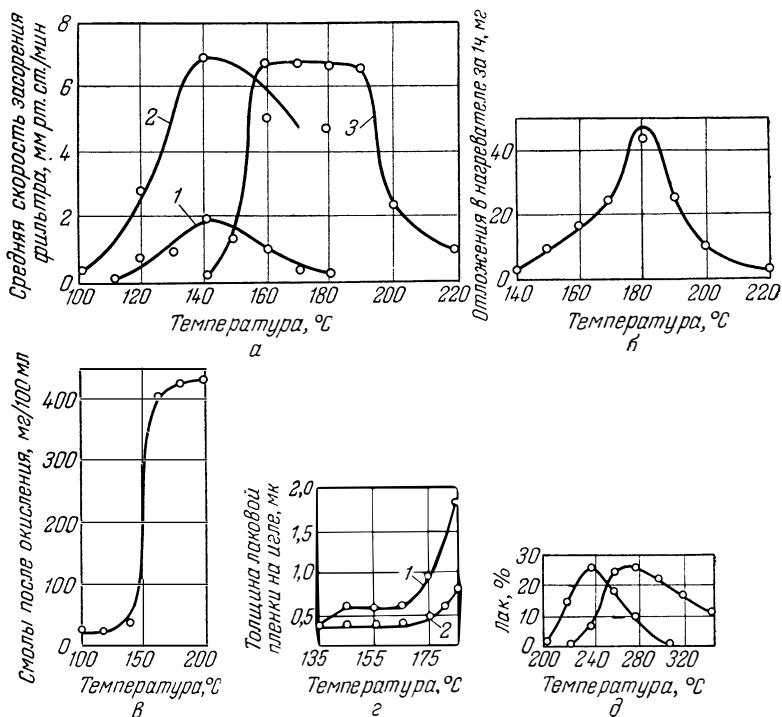


Рис. 42. Окисление различных нефтепродуктов в зависимости от температуры:

а — образование осадков в реактивных топливах [118]: 1 — Т-1; 2 — крекинг-керосин; 3 — Т-5; б — отложения на металле из реактивного топлива Т-1 (данные автора и А. А. Гуреева); в — смолы в дизельном топливе; г — лакообразование на форсунках дизельного двигателя (данные М. А. Сеничкина, Е. Г. Кузнецова и автора): 1 — топливо с компонентом крекинга; 2 — топливо сернистое прямой перегонки; д — лак в маслах [147].

ных смолами и высокомолекулярными углеводородами, адсорбированными на их поверхности [20, 138, 140]. При дальнейшем углублении окисления эти продукты образуют более плотные нерастворимые вещества типа карбенов и далее карбонидов, которые выпадают из раствора в виде темных частиц. При осаждении карбонидные частицы увлекают из раствора и значительную часть смолистых веществ, адсорбированных на их поверхности. Этим и объясняется неоднородный состав осадков. Одновременно образуются новые порции смолистых веществ из малостабильных (ненасыщенных

или высокомолекулярных) углеводов, и происходят их последующие превращения по изложенной схеме.

Коагуляция окисляющихся асфальтенов в нефтепродукте, т. е. изменение фазового состояния вещества, происходит со скоростью, значительно большей, чем окисление углеводов, поэтому при достижении условий, необходимых для окисления смол и асфальтенов, скорость образования нерастворимых продуктов окисления резко увеличивается. Окисление смол в нефтепродуктах протекает и при умеренных температурах, но с ничтожной скоростью. Лишь при высоких температурах окисление ускоряется настолько, что равновесный состав смеси углеводороды — смолы — асфальтены нарушается и происходит единовременный распад коллоидной системы: асфальтены коагулируют из раствора вследствие перехода в более плотные формы и главным образом из-за утраты пептизирующих агентов — смол.

Эта схема осадкообразования должна быть общей для масел, нагреваемых в картере двигателя, дизельных топлив в топливной системе высокоскоростных двигателей, и реактивных топлив в топливной системе теплонапряженных летательных аппаратов.

По данным рис. 43 можно судить о полной аналогии строения высокотемпературных осадков, образующихся в реактивных и дизельных топливах. Сферические частицы соединений типа карбоидов объединены в своеобразные ветвистые цепочки; размеры частиц характерны для коллоидных растворов (0,01—1,0 мк), тогда как размер их агломерата — цепочки намного больше. Цепочки, как правило, замаскированы адсорбированными смолистыми веществами, и строение их можно выяснить только при соответствующей обработке образца. В смолах, выделенных из топлива (рис. 43, б), напротив, не обнаружено видимых коллоидных частиц, за исключением мельчайших образований, наличие которых установлено в очень малом количестве (это может быть следствием трансформации выделенных смол в продукты типа асфальтенов).

Состав осадков, выделяющихся при высокой температуре из реактивных топлив, весьма близок составу асфальтенов, извлеченных из отработанных масел, что видно из данных, приведенных ниже:

	С	Н	S	N	О (по разности)
Осадок из топлива Т-1, полученный при 200° С (твердая часть)	66,1	6,6	3,1	0,4	23,8
Асфальтены, выделенные из отработанного масла	67,2	6,6	1,3	0,4	24,5

Высокомолекулярные углеводороды при повышенных температурах сравнительно легко переходят в смолы под действием кислорода или элементарной серы [141, 142]. Смолы (определенная их часть) окисляются в асфальтены уже при 120° С [139—141]. При этом происходят реакции не только присоединения кислорода, но и конденсации молекул [20, 138]. Особенно легко асфальтены образуются

из индивидуальных смол, труднее протекает их трансформация в растворе. Образование асфальтенов из смол при нагревании хорошо иллюстрируется следующими данными [139]:

Продолжительность нагревания, ч	Количество асфальтенов, %	
	при 100° С	при 150° С
1	2,09	4,07
2	2,99	6,05
3	3,32	4,79

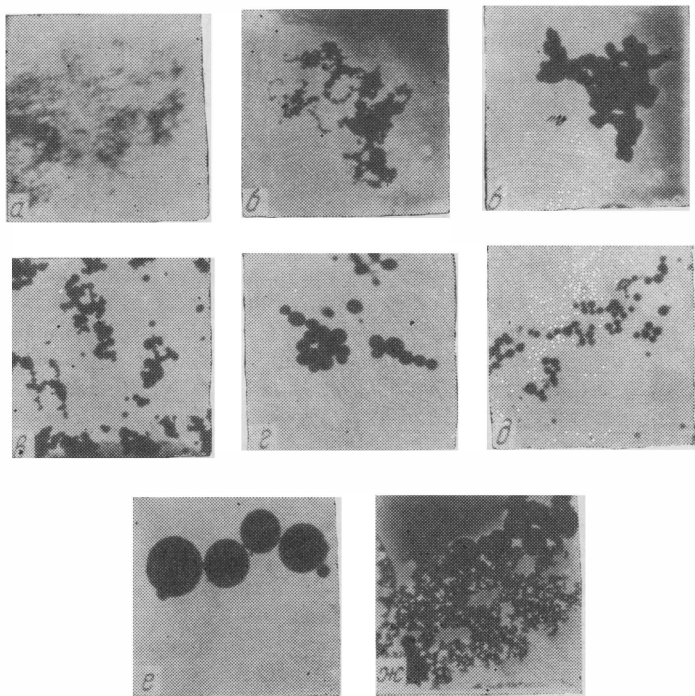


Рис. 43. Электронные микрофотографии нерастворимых частиц [92] (смолы; отложения и осадки, увеличение $\times 10\ 000$):

а — смолы, выделенные из топлива Т-1 адсорбентом; б — смолы из отложений в нагревателе (Т-1, 150° С); в — смолистая часть осадка из топлива с компонентом крекинга (200° С, статические условия); г — смолистая часть осадка из топлива Т-1 (150° С); д — осадок из Т-1 (150° С; стенд с реальной аппаратурой); е — твердая часть осадка из Т-1 (200° С, статические условия); ж — осадок из дизельного топлива (160° С, статические условия).

Как указывалось, природные нефтяные смолы представляют собой полярные соединения, содержащие два-три кольца, в том числе хотя бы одно ароматическое, и в отличие от полициклических углеводородов один — три атома кислорода (или серы) на молекулу; часто они содержат и азот. Могут быть смолы и не содержащие гетероэлементов. Например, синтезированные в лабораторных усло-

виях гексацен и гептацен [143] (соответственно шесть и семь конденсированных ароматических колец) имели внешний вид и физические свойства смол. Близкие к смолам углеводороды обнаружены [3] и в природных нефтяных фракциях (см. табл. 14).

Как смолы, так и асфальтены не являются строго определенными соединениями, а включают группу веществ, объединенных общими свойствами; физическими методами (адсорбентом, растворителем) они могут быть разделены на более узкие группы. Подгруппы тяжелых смол и легких асфальтенов по составу близки между собой. В целом же их условное разделение основано на взаимодействии с растворителями, которое определяется их свойствами.

Смолы находятся в нефтепродуктах в виде истинных растворов, что следует из их сравнительно невысокого молекулярного веса и способности образовывать насыщенные растворы в ряде растворителей [138], а также из данных, полученных при помощи электронного микроскопа [92]. Асфальтены образуют в нефтепродуктах коллоидные растворы; молекулярный вес их, например, для масляных фракций исчисляется несколькими тысячами единиц [138]. В отличие от смол асфальтены нелетучи и не переходят в дистилляты. Присутствие незначительных количеств асфальтенов в нефтяных фракциях объясняется их новообразованием из смол. Будучи коллоидами, асфальтены при движении в растворе должны иметь электрический заряд. Именно электрофорез использован для одного из доказательств коллоидной природы асфальтов [144].

Вышеизложенные взгляды на образование нерастворимых продуктов при высокотемпературном окислении нефтяных фракций позволяют объяснить и уменьшение количества выделяющихся осадков при нагревании. По этому поводу имеется несколько предположений: деполимеризация образующихся продуктов, затухание окисления в связи со снижением концентрации кислорода в паровоздушном слое над топливом, растворение осадков в более горячем топливе и др.

Все эти объяснения справедливы для частных случаев. Общей же причиной, по нашему мнению, является *обратимость процесса коагуляции продуктов типа асфальтенов*. Молекулярный вес асфальтенов с повышением температуры быстро уменьшается [20]. При небольшом значении молекулярного веса асфальтены могут вновь перейти в коллоидный раствор или образовать истинный раствор [20]. Такое растворение облегчается пептизацией низкомолекулярных асфальтенов вновь образующимися при окислении смолами.

При температурах порога окисления смол процессы коагуляции и пептизации осуществляются с большой скоростью (в секунды и доли секунды), но при предшествующих температурах существенное значение имеет и продолжительность нагрева, способствующая образованию осадков.

Изложенным можно объяснить и усиление образования осадков при охлаждении топлива, нагретого выше максимальной температуры осадкообразования. При охлаждении и повторном достижении этой

температуры вновь происходят коагуляция и выделение продуктов окисления смол, перешедших в раствор при нагревании.

Аналогичное явление наблюдалось при исследовании под микроскопом нагреваемой и охлаждаемой капли отработанного смазочного масла [145]. По-видимому, обратной роли пентизацией выделившихся нерастворимых продуктов следует объяснить парадоксальный факт улучшения свойств смазочных масел с увеличением продолжительности работы двигателя — лакообразование на поршнях, сильно возрастающее в первое время работы двигателя, затем уменьшается почти до полного прекращения *. Известно, что асфальтены (в смазочных маслах) могут образовываться не только из природных смол, но и из вторичных продуктов кислого характера — оксикислот [20]. Понятны и неудачи в попытках растворить выделившиеся из топлив осадки во вновь нагретом до прежней температуры топливе: растворение не происходит, так как в осадках, отделенных от породившей их среды, продукты типа асфальтенов находятся в виде более плотных частиц (карбонидов). Переход же асфальтенов в карбониды — процесс необратимый.

В действительности схема высокотемпературного окисления нефтяных фракций, в частности топлив, сложнее и сопровождается очень существенными дополнительными процессами. Прежде всего, в смолах топлив содержится наименьшее количество циклических структур на молекулу, и они имеют наименьший молекулярный вес по сравнению со смолами остальных нефтяных фракций, что определяет и свойства продуктов их окисления, хотя в целом изложенные закономерности справедливы и для них.

Далее, как уже указывалось, высокотемпературное окисление протекает в совокупности с процессами коррозии, продуктами которой являются окислы, сульфиды, иногда меркаптиды металлов. Эти продукты также могут находиться в топливе в виде коллоидных растворов или взвесей и коагулировать вместе с асфальтенами и карбонидами. Кроме того, происходит конденсация продуктов окисления, например сернистых соединений с азотистыми и т. д., возможно также механическое вовлечение в осадок минеральных загрязнений, сопровождающих топливо, особенно вследствие адсорбции на поверхности их частиц смолистых веществ.

Отложение нерастворимых продуктов при высоких температурах на фильтрах, в тонких каналах, на трущихся деталях топливной аппаратуры не является только простым отделением твердой фазы от жидкой; в значительной мере оно обусловлено адсорбцией нерастворимых частиц на поверхности металла аппаратуры и фильтра. Коагуляция продуктов окисления смол может происходить вследствие не только столкновения коллоидных частиц друг с другом, но и соударения с поверхностью. Коагуляция тем интенсивнее,

* Это явление объясняют и другими причинами, например образованием в окисленном масле парамагнитных соединений, действующих как ингибиторы окисления [146].

чем больше скорость потока, т. е. чем меньше диаметр отверстия (фильтров, зазоров и т. д.) при постоянной производительности по топливу.

Этими причинами в основном можно объяснить преимущественное отложение осадков в тонких каналах топливной аппаратуры и очень плотное прилегание нерастворимых продуктов к поверхности металла. Следовательно, для регулирования отложений в топливной аппаратуре можно изменять состояние ее поверхности.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бах А. Н., ЖРФХО, 29, 373 (1897); 44 (прилож.), 1—79 (1912).
2. Engler G., Ber., 30, 660 (1897).
3. Гурвич Л. Г., Научные основы переработки нефти, Гостоптехиздат, 1940.
4. Черножуков Н. И., Крейн С. Э., Окисляемость минеральных масел, Гостоптехиздат, 1955.
5. Иванов К. И., Промежуточные продукты и промежуточные реакции окисления углеводородов, Гостоптехиздат, 1949.
6. Autoxidation and antioxidants, v. I, Interscience publisher, New York — London, 1961.
7. Эмануэль Н. М., ДАН СССР, 95, № 3 (1954); Эмануэль Н. М., в сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, 1955, стр. 292.
8. Денисов Е. Т., ЖФХ, 32, вып. 1, 99 (1958).
9. Эмануэль Н. М., Нефтехимия, 7, № 6, 827 (1967).
10. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К., Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, Изд. «Наука», 1965.
11. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, под ред. Н. М. Эмануэля, К. И. Иванова и др., Изд. «Химия», 1969.
12. Уотерс У., Механизм окисления органических соединений, Изд. «Мир», 1966.
13. Семенов Н. Н., Цепные реакции, Госхимиздат, 1934; Усп. хим., 20, вып. 6, 673 (1951).
14. Акулов Н. С., Теория цепных реакций, Гос. изд. техн.-теоретич. литературы, 1951.
15. Emanuel N. M., The seventh world petroleum congress proceedings, v. 5, Mexico, 1967.
16. Ingold K., The seventh world petroleum congress proceedings, v. 5, Mexico, 1967.
17. Ugi N., Autoxidation and antioxidants, v. I, ch. 2, Interscience publisher, New York — London, 1961.
18. Воеводский В. В., Физика и химия элементарных химических процессов, Изд. «Наука», 1969.
19. Химический состав нефтей и нефтяных продуктов, под ред. Р. А. Виробяна, НКТ СССР, ОНТИ, 1935.
20. Sachanen A. N., The chemical constituents of petroleum products, New York, 1945.
21. Brooks B., Ind. Eng. Chem., 18, № 11, 1198 (1926).
22. Flood D., Hladky I., Edgar G., Petroleum Refiner, 25, № 11, 1234 (1933).
23. Пирик О., Полякова З., Межебовская Е., Азерб. нефт. хоз., № 5, 55 (1936).
24. Реутов О. А., Теоретические проблемы органической химии, Изд. МГУ, 1956.
25. Зелинский Н. Д., Борисов П. П., ЖРФХО, 62, № 8, 2051 (1930).
26. Зелинский Н. Д., Титова А. Н., ЖОХ, 1, вып. 3—4, 423 (1931).

27. Вайсер В. Л., ДАН СССР, 68, № 5, 839 (1949); Труды МИИ им. И. М. Губкина, вып. 11, Гостоптехиздат, 1951, стр. 201.
28. Farmer H., Sundralingham A., J. Chem. Soc., 1942, 121.
29. Birch, Norris. Oil a. Gas J., 28, № 8, 46 (1929).
30. Sachanen A. N., Petroleum, 30, № 25, 1 (1934).
31. Вольф М. Б., Васильева О. В., Нефт. хоз., № 9, 45 (1937).
32. Миндлин Р. С., в сб. «Эксплуатационные испытания автомобильного топлива», М., Гос. трансп. изд., 1936, стр. 91.
33. Nixon A., Autoxidation and antioxidants, v. II, Interscience publisher, New York — London, 1962, p. 693.
34. Рубинштейн И. А., Соболев Е. П., Клейменова З. А., в сб. «Химия сера- и азоторганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах», т. III, изд. БашФАН СССР, 1960, стр. 469.
35. Соболев Е. П., Попова Е. А., Рубинштейн И. А., Химия и технология топлив и масел, № 2, 56 (1963).
36. Williams A., Offenbauer R., Ind. Eng. Chem., 49, № 8, 1259 (1957).
37. Schwartz F., Ward C., Review of some fundamentals of hydrocarbon storage stability, US Bureau of Mines, Bartesville, 1965.
38. Wieland H., Ber., 26, 3864 (1913).
39. Yamada I., J. Soc. Chem. Ind., 5, 2021 (1932); 10, 467 (1932).
40. Soehngen, C., 1913, II, 167.
41. Tausz I., Chem.-Ztg., 25, 938 (1901).
42. Калайтан Е. Н., Моторные топлива, масла и жидкости, т. 1, Гостоптехиздат, 1956, стр. 448.
43. Шимонаев Г. С., Рожков И. В., ЖФХ, 31, вып. 2, 387 (1957).
44. Рожков И. В., Моторные топлива, масла и жидкости, т. 1, Гостоптехиздат, 1957, стр. 352.
45. Рожков И. В., Вольф М. Б., Корнилова Е. Н., ННТ, Сер. «Нефтепереработка», вып. 4, 6, изд. ЦНИИТЭнефть, 1957.
46. Walters E., Busso C. et al., Ind. Eng. Chem., 41, № 5 (1949).
47. Уоткинс Ф., III Международный нефтяной конгресс, Гаага, т. VIII, Гостоптехиздат, 1951, стр. 169.
48. Wagner C., Human J., Refiner, 9, № 1, 75 (1930).
49. Mardless E., Moss H., J. Inst. Petrol. Techn., 15, 667 (1929).
50. Thomas W., Refiner., 8 (1933).
51. Rogers, Voorhees, Oil a. Gas J., 32, № 11, 13 (1933).
52. Freund, Brennst.-Chem., 14, 61 (1933).
53. Kogerman R., J. Inst. Petrol. Techn., 13, 612 (1927).
54. Martin S., Gruse W., Lowy A., Ind. Eng. Chem., 25, 381 (1933).
55. Radulescu G., Ann. de l'office Nat. de Comb. liq., 13, 1071 (1938).
56. Герр В. Ф., Дуденко А. Ф., Асман К. С., Азерб. нефт. хоз., № 6, 83 (1935).
57. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., Маринченко Н. И., Щагин В. М., Химия и технология топлив и масел, № 7, 57 (1957).
58. Walters E., Minor H., Jabroff D., Ind. Eng. Chem., 41, № 5, 8 (1949).
59. Нэш А., Хоуэс Д., Принципы производства и применения моторных топлив, т. II, ГОНТИ, 1938.
60. Stogy L., Provine V., Bennet H., Ind. Eng. Chem., 21, № 11, 1079 (1929).
61. Smith I., Cooke M., Bureau of mines reoport of investigation, 9, № 2394 (1922).
62. Вольф М. Б., Козик Б. Л., Эйгенсон А. С., ННТ, Сер. «Нефтепереработка», изд. ЦНИИТЭнефть, вып. 6, 1959.
63. Гуреев А. А., в сб. «Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах», т. VIII. Изд. «Высшая школа», 1966, стр. 509.
64. Рубинштейн И. А., Соболев Е. П., Энглин Б. А., Дачилова Г. А., в сб. «Химия, сера- и азоторганических соединений,

- содержащихся в нефтях и нефтепродуктах», т. VIII, Изд. «Высшая школа», 1968, стр. 492.
65. Энглин Б. А., Калайтан Е. Н., Химия и технология топлив и масел, № 3, 21 (1956).
 66. Birch Norris, Refiner, 7, 98 (1928).
 67. Карский Н. Н., Глызденюк В. М., Нефт. хоз., № 5, 53 (1934).
 68. Чертков Я. Б., Спиркин В. Г., Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллятов, Изд. «Химия», 1971.
 69. Maddless M., The science of petroleum, v. IV, London, 1938, p. 3033.
 70. Бесполов И. Е., Дегтярева А., Проблемы бензинового производства, Азнефтеиздат, 1932, стр. 118.
 71. Третьяков П. П., Нефт. хоз., № 10—11, 33 (1939).
 72. Pedersen C., Ind. Eng. Chem., 41, № 5, 924 (1949).
 73. Гуреев А. А., Саблина З. А., Азерб. нефт. хоз., № 5, 26 (1955).
 74. Саблина З. А., Моторные топлива, масла и жидкости, т. 1, Гостоптехиздат, 1957, стр. 207.
 75. Mesborian R., Tobolsky A., Autoxidation and antioxidants, v. I, Interscience publisher, New York — London, 1961, p. 107.
 76. Гуреев А. А., Саблина З. А., ЖФХ, 30, вып. 9, 2022 (1956).
 77. Энглин Б. А., Применение моторных топлив при низких температурах, Изд. «Химия», 1968.
 78. Зрелов В. Н., Бойко Л. В., Химия и технология топлив и масел, № 1, 45 (1968).
 79. Гуреев А. А., Саблина З. А., в сб. «Автомобильная и тракторная промышленность», под ред. В. Д. Майбороды, вып. 2, Машгиз, 1956, стр. 86.
 80. Гуреев А. А., Моторные, реактивные и ракетные топлива, Гостоптехиздат, 1962, стр. 365.
 81. Гуреев А. А., Химия и технология топлив и масел, № 5, 65 (1962).
 82. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., Нефт. хоз., № 11, 39 (1953).
 83. Nixon A., Minor H., Ind. Eng. Chem., 48, № 10, 1909 (1956).
 84. Johnson C., Fink D., Nixon A., Ind. Eng. Chem., 46, 10 2166 (1954).
 85. Саблина З. А., Гуреев А. А., ННТ, Сер. «Нефтепереработка», вып. 5, изд. ЦНИИТЭнефть, 1956, стр. 21.
 86. Зрелов В. Н., Реактивные топлива, окисление и осадкообразование при нормальных температурах, изд. ВИНТИ, 1968.
 87. Давыдов П. И., Большаков Г. Ф., Химия и технология топлив и масел, № 10, 35 (1960).
 88. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., ЖПХ, 26, вып. 10, 1039 (1953).
 89. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., ЖПХ, 30, вып. 12, 1875 (1957).
 90. Большаков Г. Ф., Глебовская Е. А., Гетероорганические соединения реактивных топлив, Гостоптехиздат, 1962.
 91. Nixon A., Coll A., Minor H., Chem. Eng. Data, 4, № 2, 187 (1959).
 92. Саблина З. А., Леонтьев Б. А., Сазонов А. Е., Азерб. нефт. хоз., № 5, 35 (1962).
 93. Зрелов В. Н., Маринченко Н. И., Нефтепереработка и нефтехимия, № 11 (1966).
 94. Рожков И. В., Чуршукоев Е. С., Энглин Б. А., Саблина З. А., Химия и технология топлив и масел, № 2, 60 (1962).
 95. Энглин Б. А., Чертков Я. Б., Туголуков В. М., Химия и технология топлив и масел, № 9, 38 (1958).
 96. Kirchner J., Osterhout D., Schwindeman W., Oil a. Gas J., 54, № 40, 125; 54, № 42, 159; № 43, 149; № 44, 121 (1956).
 97. Бесполов И. Е., Кестнер О. Е., Плетнева О. В., Химия и технология топлив и масел, № 9, 66 (1957).
 98. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., в сб. «Эксплуатационные свойства реактивных топлив при повышенных температурах, изд. ГОСИНТИ, 1959, стр. 57.
 99. Чертков Я. Б., Спиркин В. Г., Игнатов В. М., Химия и технология топлив и масел, № 4, 49 (1967).

100. Борисова В. И., Соболев Е. П. и др., в сб. «Свойства реактивных топлив, получаемых из сернистых нефтей», под ред. К. И. Плетнева, изд. ЦНИИТЭнефтехим, 1967, стр. 25.
101. Johnson I., Chinatella A., Carchart H., Ind. Eng. Chem., 47, № 6, 1226 (1955).
102. Dimpfl L., Goodrich I., Stayner R., Ind. Eng. Chem., 48, № 10, 1885 (1956).
103. Nelson F., Osterhout D., Schwindeman W., Ind. Eng. Chem., 48, № 10, 1892 (1956).
104. Гуреев А. А., Применение автомобильных бензинов, Изд. «Химия», 1972.
105. Barringer C., Corziliou R., Rogers I., Petrol. Proc., 10, № 12, 1909 (1955).
106. Саблина З. А., Кукушкин А. А., Нефтепереработка и нефтехимия, № 9, 44 (1971).
107. Саблина З. А., Фомина А. М., Чуршукоев Е. С., Сакодынская Т. П., Химия и технология топлив и масел, № 5, 57 (1963).
108. Березина Р. М., Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук, под рук. проф. Б. В. Лосикова, МИНХ и ГП, 1968.
109. Гуреев А. А., Лившиц С. М. и др., Химия и технология топлив и масел, № 9, 57 (1964).
110. Aldrich, Roby, SAE J., 30, № 5, 198 (1932).
111. Garner T., Evans E., J. Inst. Petrol. Techn., 17, 451 (1931).
112. Cabal A., Petrol. Proc., 9, № 7, 1044 (1954).
113. Nixon A., Minor H., Calhoun G., Ing. Eng. Chem., 48, № 10, 1874 (1956).
114. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., в сб. «Эксплуатационные свойства реактивных топлив при повышенных температурах», изд. ГОСИНТИ, 1959, стр. 78, 83.
115. Климов К. И., Виленкин А. В., Кичкин Г. И., в сб. «Присадки к маслам и топливам», под ред. С. Э. Крейна и др., Гостоптехиздат, 1961.
116. Грязнов А. П., Рожков И. В., в сб. «Свойства реактивных топлив, получаемых из сернистых нефтей», под ред. К. Н. Плетнева, изд. ЦНИИТЭнефтехим, 1967, стр. 20.
117. Кичкин Г. И., Рожков И. В., Виленкин А. В., Корнилова Е. Н., Химия и технология топлив и масел, № 6, 60 (1963).
118. Саблина З. А., Гуреев А. А., Химия и технология топлив и масел, № 2, 28 (1959).
119. Терещенко Е. Р., Тарарышкин М. Е., Химия и технология топлив и масел, № 2, 25 (1959).
120. Шимоноев Г. С., Чуршукоев Е. С., Рожков И. В., Химия и технология топлив и масел, № 4, 46 (1958).
121. Саблина З. А., Гуреев А. А., Химия и технология топлив и масел, № 7, 33 (1960).
122. Большаков Г. Ф., Химия и технология топлив и масел, № 5, 55 (1963).
123. Саблина З. А., Гуреев А. А., Химия и технология топлив и масел, № 9, 63 (1957).
124. Гуреев А. А., Саблина З. А., ННТ, Сер. «Нефтепереработка», вып. 2, изд. ЦНИИТЭнефть, 1959, стр. 21.
125. Бушуева Е. М., Бесполов И. Е., Химия и технология топлив и масел, № 8, 49 (1963).
126. Бушуева Е. М., Бесполов И. Е., Химия и технология топлив и масел, № 1, 45 (1966).
127. Бушуева Е. М., Бесполов И. Е., Химия и технология топлив и масел, № 12, 44 (1966).
128. Большаков Г. Ф., Бушуева Е. М., Глебовская Е. А., Химия и технология топлив и масел, № 4, 40 (1967).
129. Саблина З. А., Рожков И. В., Моторные, реактивные и ракетные топлива, Гостоптехиздат, 1962, стр. 549.
130. Чуршукоев Е. С., Энглин Б. А., Широкова Г. Б., в сб.

- «Свойства реактивных топлив, получаемых из сернистых нефтей», под ред. К. Н. Плетнева, изд. ЦНИИТЭнефтехим, 1967, стр. 12.
131. Leas Arnold, SAE J., 73, № 2, 55 (1965).
 132. Bagnetto L., Technicaly documentary reoport NAPL-TDR, pt. II, 1965, Bartsesville.
 133. Lander H., Air Force Technicaly documentary reoport NAPL-TDR, 1964, p. 64—107, Printed in USA.
 134. Churchill A., Hagher J., Zengel A., SAE Trans., 74, № 3, 641 (1966).
 135. Саблина З. А., Гуреев А. А. и др., Химия и технология топлив и масел, № 12, 39 (1970).
 136. Энглин Б. А., Маринченко Н. И., Широкова Г. Б., Труды II Киевской конференции, изд. «КИИГА», 1971.
 137. Березина Р. М., Кузнецов Е. Г. и др., Нефтепереработка и нефтехимия, № 2, 14 (1968).
 138. Sachanen A. N., Petrol. Zeitschrift, № 23, 1441 (1925).
 139. Саханов А. Н., Васильев Н. А., Нефт. хоз., № 3, 334 (1927).
 140. Черножуков Н. И., Крейн С. Э., Лосиков Б. В., Химия минеральных масел, Гостоптехиздат, 1951.
 141. Маркуссон И., Асфальт, Изд. Совета нефт. пром., 1926.
 142. Черножуков Н. И., Нефт., хоз., № 11—12, 670 (1928).
 143. Star E., Ber., № 11, 1283, 1330 (1942).
 144. Petroleum, 26, № 5, 192 (1963).
 145. Bernellin B., C. r., 23/V, 2073 (1955).
 146. Шимонаев Г. С., Захаров Г. В., Нефтехимия, 7, № 4, 623 (1967).
 147. Папок К. К., Зусева Б. С., Нефт. хоз., № 12, 43 (1953).
 148. Борисов Е. Д., Малышев В. В., Терещенко Е. Р., Химия и технология топлив и масел, № 10, 36 (1970).

Глава 3

ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ

Химические изменения в топливах можно предотвратить полной изоляцией их от соприкосновения с воздухом, однако это не всегда осуществимо. Известны случаи успешного хранения топлив под слоем дымовых газов, а также насыщения топлив азотом и последующей их подачи в топливную систему под давлением этого газа. Однако при массовом использовании углеводородных топлив не удается избежать их контакта с воздухом. Кроме того, топлива можно химически стабилизировать — удалить из них небольшое количество наиболее активных компонентов, для чего можно применять различные способы: очищать топлива серной кислотой или глинами для извлечения наиболее реакционноспособных ненасыщенных углеводородов; гидроочисткой и другими способами удалять или разрушать меркаптаны в сернистых бензинах, реактивных и дизельных топливах; очищать серной кислотой или адсорбентами реактивные и дизельные топлива от смолистых соединений и т. д. В результате исходная химическая стабильность топлив значительно повышается.

Легкоокисляющиеся компоненты топлив могут служить как инициаторами, так и ингибиторами окисления. Поэтому при очистке углеводороды топлив могут лишиться своей природной защиты, в результате чего атаке перекисных радикалов подвергаются следующие по окисляемости группы соединений. Их в топливе уже гораздо больше, — следовательно, в окислительные превращения вовлекается значительная часть топлива. С этой точки зрения наилучшим способом химической стабилизации должно быть сочетание очистки и ингибирования. Удалив очисткой малостабильные компоненты (инициаторы — природные ингибиторы), в топливо необходимо ввести эффективный ингибитор — присадку. Однако из экономических соображений часто выбирают какой-либо один способ: или очистку, или ингибирование. Наиболее прочно, особенно за рубежом, в практику вошло ингибирование топлив.

В качестве присадок используют вещества, замедляющие основные химические реакции в топливах, прежде всего реакции окисления, поэтому главным образом применяют ингибиторы окисления (антиокислительные присадки). Того же можно достигнуть, и замедляя процессы, которые следуют за окислением или сопутствуют ему, — коррозию металлов, их каталитическое влияние, коагуляцию продуктов окисления и другие, для чего в топлива добавляют противокоррозионные присадки, деактиваторы металла, диспергенты.

Все эти присадки не изменяют направления химических реакций в топливах, а только замедляют их, причем суммирование свойств присадок со свойствами топлив не происходит. Как правило, достаточно очень небольших концентраций присадок в топливе, чтобы резко снизить скорость его окисления и последующих процессов. Тип присадки и ее концентрацию необходимо подбирать в зависимости от состава топлива и условий его окисления. При концентрации, значительно отличающейся от оптимальной, эффективность присадки может снизиться или даже стать отрицательной.

Действие стабилизирующих присадок заключается в предупреждении развития цепных реакций. Однако они могут взаимодействовать стехиометрически с активными примесями, например следами металла, и таким образом тормозить реакцию (деактиваторы металлов), играть роль пептизаторов коллоидной системы, предотвращая выпадение нерастворимых продуктов, изолировать поверхность металла при помощи молекулярного барьера, нейтрализовать кислые продукты, взаимодействующие с металлом, и т. д.

В мировой практике наиболее широко распространено ингибирование легких топлив — авиационных и автомобильных бензинов (различными антиокислителями, деактиваторами металлов и ингибиторами коррозии). Гораздо труднее ингибировать высокомолекулярные топлива, в окислительных изменениях которых значительную роль играют смолистые вещества и полициклические углеводороды. В этом случае одни ингибиторы окисления (антиокислители) не могут выполнить задачу химической стабилизации и в топливо необходимо добавлять специальные присадки — стабилизаторы кол-

дойной системы (нерастворимые продукты окисления — топливо).

Антиокислители, замедляя образование агрессивных продуктов, подавляют и процессы коррозии, но не всегда в достаточной степени, особенно в присутствии влаги или при высоких температурах. Тогда необходимо добавлять другие соединения, но они, как правило, имеют плохие антиокислительные свойства.

Присадки с различным механизмом действия (антиокислитель и деактиватор металла, антиокислитель и диспергент и др.) могут взаимно дополнять друг друга, что увеличивает суммарный эффект. При совместном их введении иногда наблюдается синергизм, т. е. смесь веществ дает бóльший эффект, чем по правилу аддитивности. В этом явлении заложен огромный резерв использования присадок при минимальном их содержании в топливе.

С нашей точки зрения, совместное применение присадок различного типа и назначения, даже если оно не сопровождается синергитическим эффектом, наиболее целесообразно. На нем должна быть основана химическая стабилизация топлив с учетом современных условий применения. Вообще для топлив, так же как и для моторных масел, необходима сложная и многообразная защита. Однако при введении в природный продукт значительных количеств, хотя и родственных, но все же посторонних ему химических соединений наряду с защитой топлива могут ухудшиться его первоначальные свойства.

Поэтому присадки должны обладать высокой эффективностью при малой концентрации, хорошо растворяться в топливе или его компонентах, не ухудшать его свойств, установленных стандартом, и не вызывать дополнительных эксплуатационных затруднений. Кроме того, присадки должны быть дешевыми и доступными.

ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ БЕНЗИНОВ

Основные химические изменения, происходящие в бензинах, выражаются в распаде тетраэтилсвинца с образованием нерастворимых осадков (этилированные бензины) и окислительной полимеризации непредельных углеводородов с образованием смол, отлагающихся во всасывающей системе двигателя. Кроме того, как следствие окисления сернистых соединений и углеводородов, происходит коррозия металлов емкостей и аппаратуры, а также ухудшаются антидетонационные свойства бензинов.

Различные способы очистки. Для стабилизации бензинов в некоторых случаях пользуются методами сернокислотной очистки; распространенная ранее обработка бензина адсорбентами в паровой фазе сейчас не применяется, как неэкономичная [1]. Но широкое распространение получил новый, более совершенный способ удаления из бензинов малостабильных составляющих — гидроочистка. Этот процесс осуществляется контактированием топлива в паровой или жидкой фазе с водородом над металлсульфидными (или окисными) катализаторами — кобальт-никель-молибденовым или вольфрам-нике-

левым. При гидроочистке активные сернистые соединения полностью превращаются в сероводород, азотистые — в аммиак или амины, перекисные соединения восстанавливаются, диолефины частично насыщаются водородом. В результате химическая стабильность бензина значительно повышается. Существует несколько промышленных методов гидроочистки — *unifining*, *autofining*, *Thrickle phase hydrogenation*, в которых нежелательные продукты гидроочистки удаляются из бензинов при промывке их щелочью или разбавленной кислотой. Кислотная промывка особенно рекомендуется для удаления малых примесей азотистых соединений (несколько сотых процента), резко ухудшающих стабильность топлива [2]. Существует также более глубокая гидроочистка бензинов, заключающаяся в более полном удалении примесей и превращении части непредельных углеводородов в предельные и применяемая для улучшения антидетонационных характеристик топлива [1].

Еще более глубокая очистка топлив от нестабильных соединений осуществляется при каталитическом риформинге в присутствии водорода над платиновым катализатором (платформинге). Серо- и азотсодержащие соединения предварительно удаляют для защиты катализатора. Бензины платформинга очень стабильны и при ускоренном окислении не образуют смол [1].

Платформинг становится основным процессом получения высших сортов автомобильных бензинов.

За рубежом применяют также различные способы удаления меркаптанов, чтобы улучшить запахи сернистых бензинов и снизить их коррозионную агрессивность. Процессы демеркаптанзации основаны на превращении меркаптанов в дисульфиды. Наибольшее распространение получили методы очистки плюмбитом натрия и солями меди (хлорид меди) в присутствии кислорода, а также при помощи антиокислителя *N,N'*-ди-втор-бутил-*n*-фенилендиамина.

При плюмбитной очистке меркаптаны, взаимодействуя с плюмбитом натрия, образуют меркаптиды, которые затем при добавлении свободной серы превращаются в дисульфиды. При избытке серы в бензине образуются полисульфиды, снижающие его химическую стабильность и увеличивающие коррозионную агрессивность. При очистке хлористой медью (процессы *Perco*, *UOP*) [3] меркаптаны превращаются в дисульфиды, а хлористая медь — в хлорную, количество перекисей в бензине повышается и остаются следы меди, каталитически ускоряющие аутоокисление этого бензина.

Демеркаптанизацию при помощи антиокислителя осуществляют для бензинов, содержащих ~0,03% меркаптановой серы и некоторое количество непредельных углеводородов, т. е. в основном для автомобильных бензинов [4, 5]. Реакцию проводят при 20—40° С в зависимости от типа бензина. Бензин промывают щелочью (в одну или две ступени), добавляют антиокислитель и через бензин пропускают воздух. Процесс заканчивается за время прохождения бензина по заводским емкостям. Другие антиокислители в этом процессе неэффективны или даже замедляют его [5]. Влияние *N,N'*-ди-втор-

бутил-*n*-фенилендиамин на скорость окисления меркаптанов (бутилмеркаптана) показано на рис. 44. Ароматические меркаптаны окисляются быстрее, чем алифатические (рис. 45). Реакция протекает и в отсутствие щелочи, но значительно медленнее, а также в щелочном растворе без антиокислителя [1]. Меркаптаны в этом процессе окисляются в дисульфиды или, реагируя с непредельными углеводородами бензина, превращаясь в тиоэферы. Полагают, что реакция идет по механизму окислительных превращений через образование радикалов и антиокислитель действует как катализатор переноса атома кислорода [6].

Этот процесс усовершенствован [7] и служит примером действия одного и того же соединения в качестве или антиокислителя, или катализатора окисления в зависимости от условий и окисляющей среды.

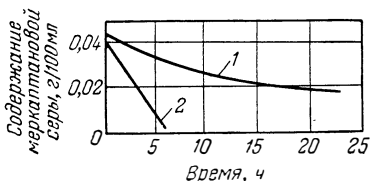


Рис. 44. Влияние антиокислителя на окисление бутилмеркаптана (в олефинах) [5]: 1 — без антиокислителя; 2 — с антиокислителем.

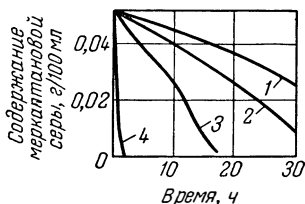


Рис. 45. Окисление алифатических и ароматических меркаптанов (в олефинах) [5]:

1—3 — алифатические (1 — третичные; 2 — вторичные; 3 — первичные); 4 — ароматические.

В процессе возможны побочные реакции — окисление других компонентов бензина помимо меркаптанов. В результате в некоторых высоконасыщенных бензинах развиваются процессы смолообразования [1].

Существуют и другие способы демеркаптанализации бензинов [8], например процесс, основанный на образовании хелатных комплексов с металлами (кобальтом, железом) [9, 10]. Комплексы обладают способностью связывать кислород воздуха при обычной температуре и отдавать его при небольшом нагревании (до 110° С); реакция обратима, и при охлаждении комплекс вновь поглощает кислород. При контакте с топливом комплекс (в окислительной форме) отдает кислород, который окисляет меркаптаны в дисульфиды, и приобретает способность вновь поглощать кислород (регенерируется). Окисление меркаптанов ускоряется в результате одновременного присутствия в реагирующей смеси восстановителя (меркаптанов), окислителя (воздуха) и переносчика кислорода (комплекса). Аналогичный комплекс получается и с солями железа [10].

Демеркаптанализация представляет значительный интерес как способ стабилизации реактивных топлив, к чему мы вернемся несколько позже. Наиболее широко для стабилизации бензинов

используют присадки — антиокислители и деактиваторы металла. В меньшей степени применяют ингибиторы коррозии.

Антиокислители (ингибиторы окисления), как и проокислители — катализаторы и инициаторы, сопровождают, по-видимому, любую систему, подвергающуюся аутоокислению. Исследованию механизма действия антиокислителей в углеводородных смесях посвящено много специальных работ [11—19] и обзоров [20—24]. Основы механизма действия антиокислителей рассмотрены в работах [25—39]. Ниже кратко изложены основные положения этих работ, необходимые при рассмотрении некоторых практических вопросов стабилизации топлив.

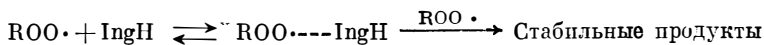
Окисление, поскольку оно развивается по цепному механизму через свободные радикалы, можно приостановить, замедлив образование этих радикалов или их последующие превращения. Антиокислители могут обрывать реакционные цепи несколькими путями, но во всех случаях образующиеся из молекулы антиокислителя продукты должны быть менее активными, чем свободные радикалы, возникающие в системе.

Антиокислитель может взаимодействовать с алкильными радикалами, начинающими цепи окисления, предотвращая образование этих цепей, стехиометрически с гидроперекисями, которые поставляют радикалы, препятствуя разветвлению окислительных цепей, а также со свободными радикалами $RO\cdot$ и $ROO\cdot$ с образованием малоактивных радикалов, неспособных продолжать окислительную цепь. Большинство известных антиокислителей реагирует именно с перекисными радикалами $ROO\cdot$.

Взаимодействие с алкильными радикалами $R\cdot$ установлено для хинонов [24, 38]. С молекулами гидроперекисей способны реагировать серосодержащие антиокислители, например диалкилсульфиды [30, 38, 39], давая последовательно сульфокислоты и сульфоны. Фенолы, ароматические амины и аминифенолы тормозят окисление, реагируя с перекисными радикалами $ROO\cdot$ [24, 38]. Реакция ингибитора с перекисным радикалом осуществляется через отрыв подвижного атома водорода окси- или аминогруппы ингибитора с образованием гидроперекиси и неактивного радикала ингибитора [24, 38]:



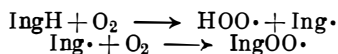
Установлен и другой механизм взаимодействия ингибитора с перекисными радикалами — образование малоустойчивого комплекса ингибитора с радикалом при взаимодействии последнего с π -электронами ингибитора (механизм «прилипания») [24, 30, 38]. Такой радикал-комплекс реагирует затем еще с одним перекисным радикалом, давая стабильные продукты:



Этот механизм может иногда преобладать над первым в зависимо-

сти от состава окисляющейся смеси, вида ингибитора и условий окисления [38].

Эффективность ингибитора зависит от его окислительно-восстановительного потенциала, который отражает энергию диссоциации связи $\text{Ing}-\text{H}$ [24]. Чем слабее эта связь, тем лучше действует ингибитор, однако при очень слабой связи появляется возможность взаимодействия ингибитора с кислородом, что ведет к быстрому его израсходованию:



Этим, по-видимому, объясняется непродолжительное действие природных ингибиторов, содержащихся в топливах.

Строение молекулы антиокислителя влияет на подвижность атома водорода функциональной группы и, следовательно, на его реакционную способность. Так, заместители, оттягивающие на себя электроны, снижают эффективность антиокислителя, а заместители, отталкивающие электроны, повышают ее [24, 29, 38]. На эффективность антиокислителя влияет также полярность заместителей и их пространственная конфигурация. С увеличением полярности действие заместителей, например, в фенольных антиокислителях снижается [38]. Наличие двух заместителей в орто-положении к функциональной (феноксильной) группе создает пространственные препятствия для реакции отрыва атома водорода перекисным радикалом. В этих случаях эффективность антиокислителя регулируется подбором соответствующих заместителей. Экранирование феноксильной группы заместителем препятствует также образованию водородной связи между молекулами антиокислителя.

Антиокислитель эффективен в окисляющейся системе в очень малых концентрациях, так как его действие основано на обрыве цепной реакции. Продолжительность этого действия зависит от химической природы антиокислителя и судьбы его молекулы в окисляющейся системе. Радикалы антиокислителя могут рекомбинироваться до исходной молекулы; еще больший эффект достигается, если продукты окисления также являются ингибиторами. Тогда одна молекула ингибитора действует в системе многократно [24, 38].

Вообще при увеличении концентрации ингибитора его действие усиливается, так как возрастает возможность осуществления его реакции с радикалами $\text{ROO}\cdot$ (рис. 46). Однако при превышении определенного значения концентрации эффективность некоторых антиокислителей снижается. Такой ингибитор может стать даже проокислителем [33].

Эффективность антиокислителя зависит также от момента его введения в окисляющуюся систему [15, 28]. При добавлении на ранних стадиях реакции реакционные цепи успевают оборваться и их развитие предотвращается. В развившейся реакции при значительной скорости иницирования цепей антиокислитель обрывает только часть из них и не может предотвратить самоускорения реакции. Эффективность антиокислителя на поздних стадиях окисления

снижается также вследствие образования водородных связей с молекулами продуктов окисления (спиртов, кетонов) [38]. Но даже наиболее эффективные антиокислители не могут полностью предотвратить окисления, так как по израсходовании их в окисляющей системе процесс начинает аутокаталитически ускоряться. Поэтому

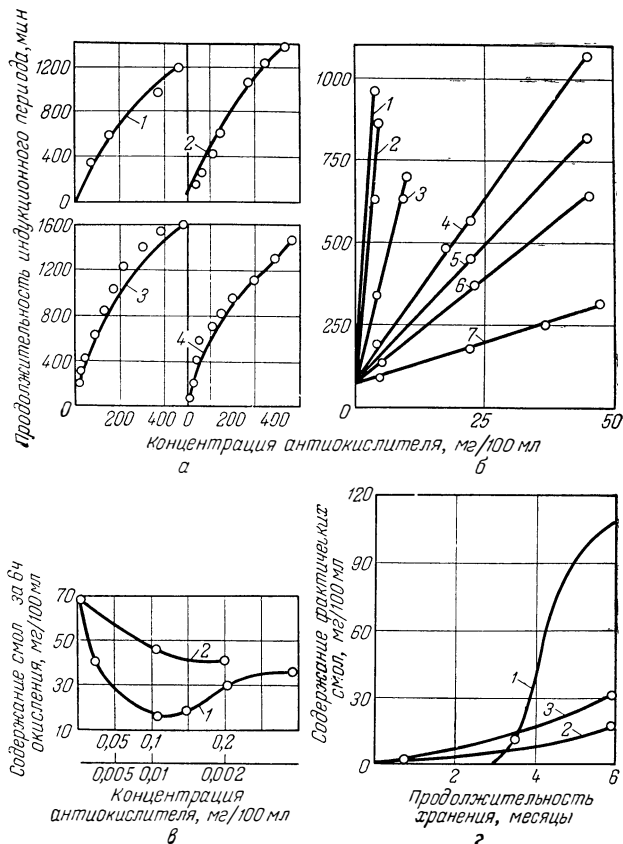


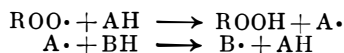
Рис. 46. Действие антиокислителей в зависимости от их концентрации в бензине:

α — по индукционному периоду окисления [40]: 1 — 2,4-диметил-6-трет-бутилфенол; 2 — трет-бутилкатаехол; 3 — N-н-бутил-n-аминофенол; 4 — N,N'-ди-втор-бутил-n-фенилдиамин; 6 — по индукционному периоду окисления [42]: 1 — фенол-n-аминофенол; 2 — бензил-n-аминофенол; 3 — фенол- α -нафтиламин; 4 — 2,4-диметил-6-трет-бутилфенол; 5 — древесно-смоляной, улучшенный; 6 — древесно-смоляной; 7 — фенол- β -нафтиламин; ϵ — окисление в запаянных ампулах [42]: 1 — n-оксинеозон (нижняя шкала концентраций); 2 — ионол (верхняя шкала концентраций); 2 — хранение бензина в баках автомобилей [42]: 1 — без антиокислителя; 2, 3 — с фенол-n-аминофенолом (соответственно 0,008 и 0,024 %).

действие антиокислителя выражается только в увеличении продолжительности периода индукции.

В результате явления синергизма при действии антиокислителей значительно увеличивается период индукции и снижается требуемая концентрация антиокислителей. Синергетическими парами могут служить акцептор свободных радикалов (фенол, амин) и разрушитель перекисей (сернистый антиокислитель), два акцептора свободных радикалов различного типа (амин и фенол) и др. В первом случае акцептор радикалов выводит их из цепной реакции, а сернистый антиокислитель, реагируя с гидроперекисями, помогает ему, снижая и концентрацию гидроперекисей, а следовательно, и поступление новых радикалов $ROO\cdot$.

При совместном действии двух акцепторов (например, амина и фенола) один из них выступает в роли антиокислителя другого [24]:



Вследствие реакций замещения между радикалом одного из антиокислителей и молекулой другого первый антиокислитель все время восстанавливается. Таким образом, в системе расходуется сначала один антиокислитель, а затем другой, что повышает суммарный эффект [24, 38]. В паре амин — фенол амин расходуется последним [27]. Полагают, что объяснение указанной последовательности действия двух антиокислителей надо искать в соотношении их энергий диссоциаций связей IngH и стерических факторов. Энергия диссоциации связи B—H может быть меньше, чем A—H , но из-за низкого стерического фактора с антиокислителем B радикалы $\text{ROO}\cdot$ не взаимодействуют [24].

Синергизм антиокислителей изучен еще недостаточно.

Промышленные антиокислители для топлив предложены более 40 лет назад. Первые исследования относятся к 1922—1923 гг. [34], а первое промышленное применение примерно к 1926 г. — добавление трикрезола (древесной смолы) — для стабилизации моторного бензола в Англии [41]. Научный и практический интерес к применению промышленных антиокислителей для топлив непрерывно возрастает. За последние годы в качестве антиокислителей исследовано очень много соединений, и с каждым годом появляются новые предложения.

Антиокислителями служат как технические продукты, так и индивидуальные соединения. Не имея возможности подробно охарактеризовать здесь все эти продукты, описанные в той или иной мере в специальных работах [1, 30, 42, 43, 48, 54, 90], отметим кратко некоторые основные положения.

Наиболее эффективные и промышленно доступные антиокислители принадлежат к классам фенолов и аминов, главным образом ароматических, а также аминифенолов (оксиаминов). Все соединения — со структурой, обеспечивающей наибольшую делокализацию неспаренного электрона и, следовательно, образование достаточно устойчивых радикалов. Эффективность антиокислителей одного и того же класса зависит от их строения — расположения функциональных групп, наличия и расположения заместителей и их характера. Из полиатомных фенолов наиболее эффективны соединения с оксигруппами в орто- и пара-положении, диамины или аминифенолы с пара-положением функциональных групп.

Влияние пространственного строения молекулы антиокислителя хорошо видно на примере экранированных алкилфенолов: наиболее активными из них являются фенолы, в которых оксигруппа в положении 1 защищена заместителями в положениях 2 и 6.

Заместители — насыщенные алкильные радикалы (иногда фенильный) часто вводят в молекулу фенола или амина для улучшения их

растворимости. Некоторые исследователи полагают [24], что предпочтительнее применять плохо растворимые, но сильные антиокислители (в виде эмульсий), чем улучшать растворимость с почти неизбежным снижением эффективности антиокислителей. При наличии ненасыщенных заместителей появляется новая возможность развития цепной реакции, разрушающей антиокислитель, поэтому в качестве заместителей предпочтительны алкильные группы.

Эффективность антиокислителей зависит также от вида окисляющейся среды, т. е. от состава топлива. Так, многие амины и аминифенолы более эффективны в сравнительно насыщенных бензинах, где преобладают реакции, идущие со значительным поглощением кислорода, а реакции полимеризации имеют подчиненное значение. Фенольные антиокислители, наоборот, лучше ингибируют реакции смолообразования. Поэтому для практических целей выделяют группу ингибиторов смолообразования, преимущественно тормозящих процессы окислительной полимеризации, и ингибиторов окисления, преимущественно тормозящих окислительные реакции со значительным расходом кислорода. Хорошие ингибиторы смолообразования — полифенолы совершенно неспособны ингибировать распад тетраэтилсвинца в авиационных бензинах [45]. Это объясняется различной относительной активностью радикалов, ведущих реакцию, и радикалов антиокислителя. Там, где окислительную цепь начинают и продолжают радикалы непредельных углеводородов, полифенолы выступают как активные антиокислители; где окислительную цепь начинают алкилсвинцовые радикалы, полифенолы несостоятельны как ингибиторы. Это подтверждается успешной стабилизацией полифенолами автомобильных этилированных бензинов, которые содержат ТЭС в сравнительно небольших концентрациях и богаты непредельными углеводородами.

Расход антиокислителя может быть восполнен в процессе его действия, причем период индукции дополнительно увеличивается. Это показано на примерах стабилизации автомобильного бензина с древесно-смоляным антиокислителем и фенил-*n*-аминофенолом* (рис. 47) [46] и крекинг-керосина [47] с древесно-смоляным антиокислителем. При длительном хранении бензинов в одной и той же емкости может быть полезным постоянное ингибирование. Для этого трудно растворимый в бензине антиокислитель — фенил-*n*-аминофенол помещали в тканевом пакете в верхний слой бензина, находящегося в емкости**. Антиокислитель постепенно переходил в раствор очень малыми дозами и дополнительно стабилизировал его.

Для повторной стабилизации лучше всего применять антиокислитель, действие которого дополняет действие антиокислителя, введенного первоначально. Во всех случаях повторную стабилизацию необходимо осуществлять, пока не окончено действие предыдущей порции антиокислителя.

* Работа Р. А. Липштейна.

** Работа А. С. Сейфера.

Отечественные авиационные бензины стабилизируют главным образом *n*-оксидифениламином, а автомобильные — древесно-смоляным Б. В последнее время для автомобильных бензинов стали применять также фенолы на основе смолы полукоксования черем-

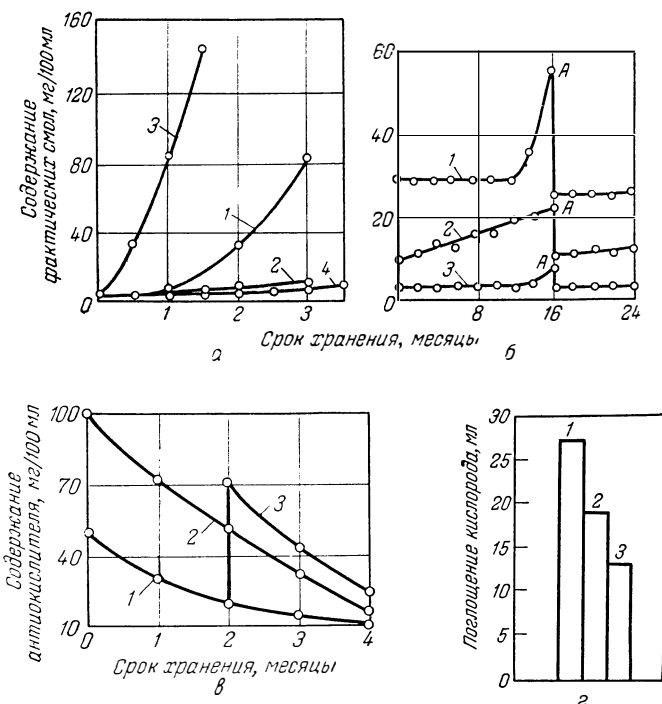


Рис. 47. Влияние первоначальной концентрации антиоксиданта и повторного его добавления при хранении:

a — смолообразование в бензине (хранение в баках автомобилей в южной зоне) [42]: 1 — бензин № 1; 2 — то же с повторным введением древесно-смоляного антиоксиданта; 3 — бензин № 2; 4 — то же с повторным введением древесно-смоляного антиоксиданта; *б* — смолообразование в крекин-керосине [47]: 1 — из бакинской нефти; 2 — из туймазинской нефти; 3 — из татарских нефтей, в точках А повторно добавлено 0,008% антиоксиданта (фенил-*n*-аминофенола); *в* — изменение содержания древесно-смоляного антиоксиданта при хранении бензина [46]: 1 — первоначальная концентрация 50 мг/100 мл; 2 — первоначальная концентрация 100 мг/100 мл; 3 — первоначальная концентрация 50 мг/100 мл, через 2 месяца повторно добавлено 50 мг/100 мл; *г* — окисляемость бензина (по поглощению кислорода, 110° С в течение 2 ч после 2 месяцев хранения в баках автомобилей; данные автора и А. А. Гуреева) при первоначальном содержании древесно-смоляного антиоксиданта: 1 — 50 мг/100 мл, 2 — 100 мг/100 мл; 3 — 50 мг/100 мл, через месяц хранения добавлено еще 50 мг/100 мл.

ховских углей (ФЧ-16). *n*-Оксидифениламин достаточно эффективен, но производится в ограниченном количестве; кроме того, он трудно растворим в бензинах и значительно вымывается водой (особенно теплой).

Исследованный и проверенный на отечественных бензинах 2,6-дипрет-бутил-4-метил-*n*-фенол(ионол) универсален, отлично растворяется в топливах и не вымывается водой. Для его получения

разработаны хорошие технологические схемы, в частности с применением катионитов в качестве катализаторов [49].

Вследствие роста производства бензинов и повышения требований к их стабильности необходимо искать более эффективные антиокислители или улучшать самый широко применяемый древесно-смоляной антиокислитель.

Практический выход был найден разработкой антиокислителей на основе фенолов из смол

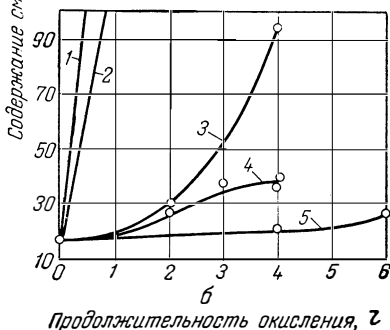
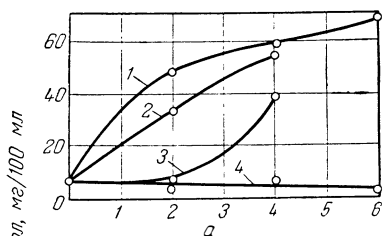


Рис. 48. Сравнительная эффективность фенольных антиокислителей из угольных смол [50, 51] (окисление в запаянных ампулах с медным катализатором, 100° С):

а — крекинг-бензин: 1 — без антиокислителя; 2 — с 0,065% древесно-смоляного; 3 — с 0,065% тормозного препарата; 4 — с 0,05% фракции двухатомных фенолов из подсмольных вод полукоксования черемховских углей; б — крекинг-керосин: 1 — без антиокислителя; 2 — с 0,1% древесно-смоляного «Б»; 3 — с 0,1% тормозного препарата; 4 — с 0,1% фракции фенолов смолы полукоксования черемховских углей (ФЧ-16); 5 — с 0,1% фракции двухатомных фенолов из вод полукоксования углей.

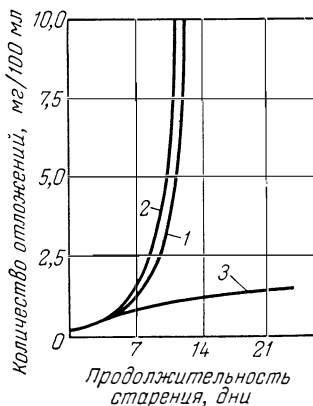


Рис. 49. Влияние некоторых антиокислителей на отложения во всасывающей системе карбюраторного двигателя (испытание при 90° С на лабораторной установке бензина, хранившегося при 43° С):

1 — без антиокислителя; 2 — со смешанным аминокфенольным антиокислителем; 3 — с ионолом.

полукоксования углей (ФЧ-16 и ФЧ-4) [50, 51, 108, 109], которые превосходят по эффективности древесно-смоляные фенолы (рис. 48). Применение

антиокислителей такого типа, расширенное в последние годы, в значительной мере решает проблему химической стабилизации автомобильных бензинов. Исследованы также возможности улучшения древесно-смоляного окислителя. Показано, что антиокислитель, получаемый при пиролизе древесной смолы (пиролизат), значительно эффективнее обычного товарного древесно-смоляного антиокислителя [52].

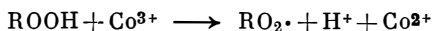
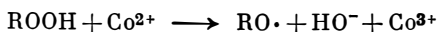
Установлено [1, 53], что некоторые аминные антиокислители иногда способствуют образованию отложений во всасывающей системе автомобильного двигателя (рис. 49) при применении бензи-

нов с компонентами каталитического и термического крекинга. Алкилфенольные антиокислители, наоборот, снижают количество нерастворимых отложений [1, 53]. Общее количество отложений увеличивается иногда на 50—100% [1]. Повышенное содержание азота в отложениях по сравнению с его содержанием в неингибированном бензине указывает на участие азотсодержащего антиокислителя в образовании нерастворимых продуктов, как полагают, в результате реакций с перекисями, возникшими при хранении или эксплуатации [1].

В данное время в промышленном масштабе для стабилизации бензинов за рубежом применяют производные *n*-фенилендиамина (*N, N'*-ди-*втор*-бутил-, диизопропил- или диоктил-*n*-фенилендиамин), *n*-аминофенола (*N-n*- или *N-втор*-бутил-*n*-аминофенолы) и различные алкилфенолы (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метил-*n*-фенол; 2,4-диметил-6-*трет*-бутил-*n*-фенол; 2,6-ди-*трет*-бутилфенол и др.) [1, 48, 90].

Деактиваторы металла. Деактиваторы металла, как правило, добавляют совместно с основной стабилизирующей присадкой — антиокислителем. В этом случае, по некоторым взглядам [24], они действуют как синергисты (см. выше), повышающие суммарную эффективность стабилизации.

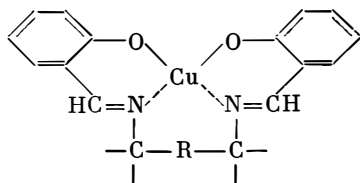
Отравление антиокислителей активными металлами, например медью, отмечалось уже много лет назад [33]. Металлы, находясь в окисляющейся смеси углеводородов, способствуют новообразованию перекисных радикалов и тем вызывают повышенный расход антиокислителя. Антиокислитель должен выводить из сферы реакции вновь образующиеся перекисные радикалы



или при суммировании



Деактиватор металла облегчает ему эту задачу, связывая металл в комплексную, неактивную форму. В результате металл приобретает только одно устойчивое валентное состояние, что достигается в основном при образовании внутрикомплексных хелатных солей типа



Деактиваторы металла выводят из сферы реакции значительную часть металлических катализаторов. Металлы сопровождают практически все углеводородные топлива — присутствуют в них в виде природных микропримесей или приобретаются при прохождении

по металлической аппаратуре. Деактиваторы воздействуют главным образом на металл, находящийся в ионной форме, но не всегда деактивируют металл, содержащийся в порфириновых комплексах (где атом металла «упакован» внутри сложной молекулы), которые также могут быть сильными катализаторами.

Возможно, отравление антиокислителей металлом объясняется не только повышенным его расходом на реакцию с перекисными радикалами. Наблюдения за изменением активности антиокислителя после встряхивания его с металлом [56] указывают на непосредственное взаимодействие металла с антиокислителем, так как никакой

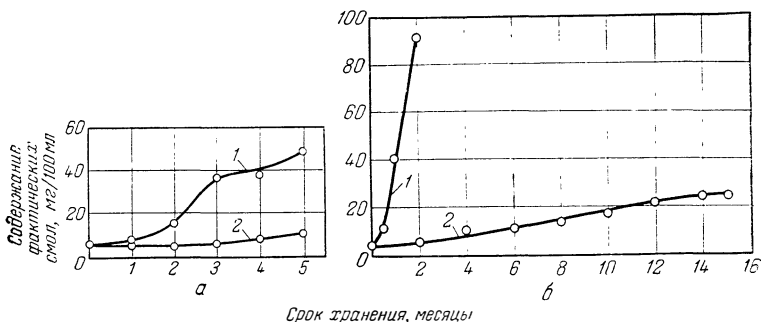


Рис. 50. Эффективность совместного добавления антиокислителя и деактиватора металла [42, 58] (хранение бензина в баках автомобилей):

а — в средней климатической зоне; б — в южной климатической зоне; 1 — бензин только с антиокислителем (древесно-смоляным); 2 — бензин с тем же антиокислителем и деактиватором металла.

другой среды в этих экспериментах не было. Следовательно, деактивация металла химическими добавками может происходить по другому, не установленному пока механизму.

В качестве деактиваторов металла для топлив предложено значительное число различных соединений [42], однако промышленное применение нашли салицилидены (шиффовы основания). Они были разработаны в 1937 г. для деактивации следов меди, остающейся в бензине после его демеркаптанизации хлоридом меди [57], и в дальнейшем довольно подробно исследованы в целях большего применения в бензинах [58—62]. Наиболее распространен дисалицилиденпропилендиамин (N, N'-дисалицилаль-1,2-пропандиамин); оказались эффективными также дисалицилиденэтилендиамин, салицилиден-о-аминофенол и др. [57—59].

При совместном введении деактиватора металла и антиокислителя эффект стабилизации автомобильного бензина, содержащего непредельные углеводороды, значительно увеличивается [40, 43, 57—61]. Положительные результаты при стабилизации отечественных бензинов получены и в наиболее жестких условиях (рис. 50). Для практического применения может быть рекомендован дисали-

цилиндэтилендиамин с учетом лучшей его растворимости в бензинах.

В некоторых условиях деактиваторы металла обладают стабилизирующим эффектом и в отсутствие антиокислителя. Так, при добавлении к этилированному авиационному бензину деактиваторов металла типа салицилиденов наблюдалось почти полное предотвращение окислительного распада тетраэтилсвинца (табл. 44) [62], что обычно достигается при помощи антиокислителей [45]. Механизм действия деактиватора металла в этом случае не выяснен; внешне он как бы выполняет функции антиокислителя. Природные антиокислители в таком бензине отсутствуют (бензин прямой перегонки, малосернистый), следовательно, нельзя предположить, что деактиватор металла усиливает их эффект. Заметим, что антидетонационные свойства бензина при добавлении деактиватора металла не изменяются, т. е. тетраэтилсвинец сохраняет функции антидетонатора. Необходимо дальнейшее изучение этого явления.

Таблица 44. Предотвращение распада ТЭС в авиационном бензине при добавлении деактиватора металла [62]

Бензин авиационный	Концентрация деактиватора, %	Разложение ТЭС при окислении *	
		снижение содержания этиловой жидкости, мл/кг	осадок соединений свинца
С 4,1 мл/кг этиловой жидкости Р-9 . .	Без присадки	1,13	Обильный белый
С деактиватором металла			
салицилиден-о-аминофенолом . . .	0,013	0,05	Отсутствует
салицилиденэтилендиамином	0,020	0,03	»

* В течение 4 ч при 110° С.

К авиационным бензинам деактиваторы металлов в промышленном масштабе не добавляют [1], но к автомобильным — в США и ряде других стран — добавляют уже давно. Салицилидены в некоторых случаях служат причиной повышенного образования отложений в топливной системе двигателя [1]; кроме того, они чувствительны к кислотам и щелочам. В наших лабораторных исследованиях иногда наблюдалось выпадение нерастворимых продуктов стабилизации салицилиденами сернистых топлив.

В настоящее время разрабатывают и новые промышленные деактиваторы металла для топлив, например триметилдитиазин, соли сложных аминов и др. [1, 48].

ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ РЕАКТИВНЫХ И ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Химические изменения реактивных и дизельных топлив, как мы видели выше (см. гл. 2), протекают по тем же закономерностям, что и в бензинах, но имеют особенности. Основное отличие состоит в следующем: в их химических превращениях принимают участие высокомолекулярные углеводороды и неуглеводородные соединения и в то же время условия их применения более напряженные (высокие температуры, трущиеся детали топливных насосов и т. д.). Это повышает роль коррозии и образования нерастворимых продуктов,

что необходимо учитывать при выборе способа химической стабилизации высокомолекулярных топлив.

Удаление активных компонентов топлив. Для удаления незначительного количества неуглеводородных примесей, сильно ухудшающих химическую стабильность реактивных и дизельных топлив, их очищают серной кислотой, адсорбентом, водородом (гидроочистка) и др. Наилучшие результаты получены при сочетании гидроочистки с промывкой разбавленной серной кислотой [1, 2] (рис. 51). Гидроочистку без сернокислотной промывки считают вообще малоэффективной. Это объясняют тем, что при гидроочистке в отдельных топливах

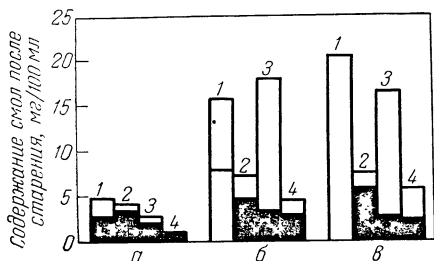


Рис. 51. Изменение стабильности компонентов реактивного топлива при различных способах очистки [1] (старение при 43° С и 1 атм воздуха в течение 6 месяцев):

□ — растворимые смолы; ■ — нерастворимые смолы; а — газойль прямой перегонки; б — газойль каталитического крекинга; в — газойль термokatалитического крекинга; 1 — неочищенные; 2 — очистка серной кислотой, щелочью и вторичная перегонка; 3 — гидроочистка и промывка щелочью; 4 — гидроочистка и промывка разбавленной серной кислотой.

остаются следы азотистых соединений неустойчивого строения (~0,004%), которые резко ухудшают свойства топлива, но при промывке разбавленной серной кислотой удаляются. При промышленном производстве реактивных и дизельных топлив промывку кислотой после гидроочистки не проводят.

Легкая очистка только серной кислотой дает лишь частичный эффект, а более глубокая неэкономична.

Значительно лучшие результаты получены при очистке различных реактивных топлив адсорбентами (окисью алюминия, силикагелем, алюмосиликагелем), причем неуглеводородные соединения полностью удаляются простой перколяцией через слой адсорбента, а углеводородная часть этих топлив одинаково высокостабильна (см. рис. 29). Сравнительную эффективность адсорбентов при очистке топлива Т-1 можно видеть на рис. 52. Ее оценивали по количеству топлива, пропущенному через единицу массы адсорбента до начала

ухудшения термической стабильности топлива по сравнению с его первыми порциями. Однако топлива адсорбционной очистки более склонны к смолообразованию, чем исходные (табл. 45), потому что при удалении природных смолистых веществ углеводороды

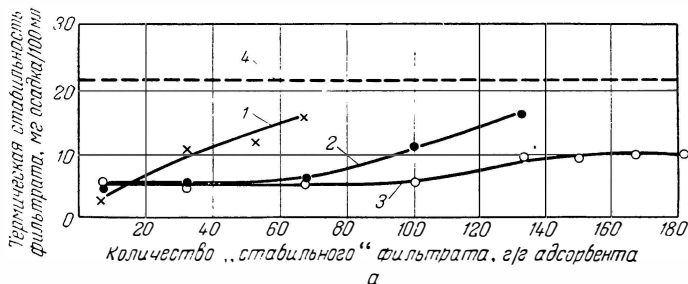
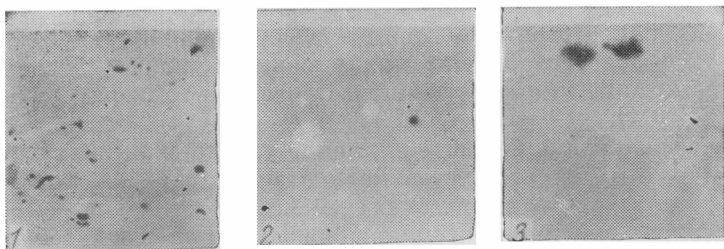
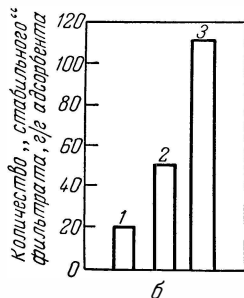


Рис. 52. Термическая стабильность топлива Т-1 при очистке его различными адсорбентами (по содержанию осадка, статическим методом ЛСАРТ, 180° С; данные автора и А. И. Волкова):

а — термическая стабильность очищенного топлива; б — производительность различных адсорбентов; 1 — силикагель; 2 — окись алюминия; 3 — алюмосиликагель; 4 — термическая стабильность исходного топлива; е — электронные микрофотографии ($\times 10\ 000$) после искусственного старения топлив, очищенных адсорбентом [63] (2 месяца, 45—50° С): 1 — ТС-1; 2 — Т-1; 3 — Т-5.



не защищены от окисления, но при окислении образуются в основном растворимые в топливе продукты, а не осадки. Так, при хранении (искусственном старении) очищенных топлив образования нерастворимых продуктов практически не происходило (см. рис. 36, б и 52) [63]. При адсорбционной очистке несколько ухудшаются коррозионные и противозносные свойства топлива.

Таблица 45. Результаты искусственного старения * топлива, очищенного адсорбентом (данные автора и А. А. Гуреева)

Топливо	Фактические смолы, мг/100 мл		Адсорбционные смолы, мг/100 мл		Кислотность, мг КОН/100 мл		Термическая стабильность (150° С, ТСАРТ), осадок, мг/100 мл	
	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения
T-1								
товарное	3	15	16	36	0,39	0,73	44	68
очищенное алюмосиликагелем	3	8	0	50	0,0	0,61	13	35
T-5								
товарное	3	11	20	31	0,84	2,56	34	54
очищенное алюмосиликагелем	1	16	0	14	0,0	4,69	22	32

* В присутствии меди и железа, 4 месяца, 60° С.

При замене удаленных из топлива природных ингибиторов искусственно введенными присадками указанные недостатки устраняются, но достоинства, приобретенные топливом при очистке от материала, поставляющего нерастворимые продукты, сохраняются. Очищенное адсорбентом и стабилизированное присадкой реактивное топливо имеет высокие эксплуатационные свойства. В зависимости от назначения очищенных топлив к ним можно добавлять обычные бензиновые антиокислители или многофункциональные присадки.

При стабилизации очищенного реактивного топлива антиокислителем сохраняется первоначальный уровень его термической стабильности (рис. 53). Дизельные топлива адсорбционной очистки также значительно более стабильны при высоких температурах. Это показано испытанием на форсуночном стенде при температурах от 145 до 185° С [64].

В последнее время большое внимание уделяется снижению содержания в реактивных топливах меркаптанов [65], которые играют существенную роль в химических изменениях этих топлив. Демеркаптанацию реактивных топлив проводят теми же методами, что и бензинов [65], но процесс идет труднее в связи с их большим молекулярным весом.

Радикальным решением вопроса стабилизации реактивных и дизельных топлив считают каталитическую гидроочистку. Однако и в этом случае при удалении природных ингибиторов — смолистых и сернистых соединений — углеводороды топлив обнажаются и делаются более уязвимыми для атаки кислорода. В связи с этим топлива гидроочистки склонны к окислению, усилению коррозионной агрессивности при хранении и имеют низкие противозадымные свойства,

особенно при повышенных температурах, и, следовательно, требуют дополнительной стабилизации [85, 110].

Более глубокой каталитической обработкой топлив водородом (гидрокрекингом) можно получать высокостабильные топлива, в которых почти не содержится соединений, способных инициировать химические изменения всех углеводородов или служить материалом для образования нерастворимых веществ. Свойства этих топлив изучены пока недостаточно.

Антиокислители и деактиваторы металла. Высокомолекулярные топлива значительно менее восприимчивы к ингибированию, чем

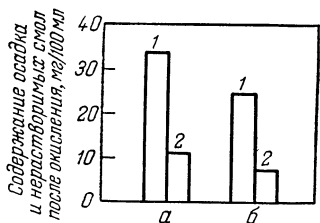


Рис. 53. Термическая стабильность после окисления очищенных адсорбентом топлив, содержащих антиокислитель (статический метод, 150° С; данные автора и А. А. Гуреева):

а — Т-5, обессомоленное адсорбентом, после старения в течение 2 месяцев при 50° С; б — то же для ТС-1; 1 — без присадки; 2 — с ионолом.

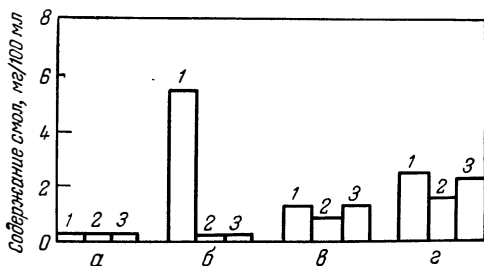


Рис. 54. Ингибирование различных групп углеводородов газойля [66]:

а — фракция (хроматографии), содержащая предельные углеводороды; б — фракция, содержащая 10% непредельных углеводородов; в, г — фракции, содержащие бициклические ароматические углеводороды, 1 — без антиокислителя; 2 — с 10 мг/100 мл N,N'-диэтор-бутил-п-фенилендиамина; 3 — с 10 мг/100 мл 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола.

бензины. Причиной этого является прежде всего отмеченная ранее относительно ббльшая роль высших углеводородов

и неуглеводородных веществ в химических превращениях таких топлив. Исследования показали, что из групп углеводородов, составляющих газойли каталитического крекинга, наименее чувствительны к антиокислителям бициклические углеводороды, которые в то же время довольно легко окисляются (рис. 54) [66]. Все же промышленные антиокислители, применяемые в бензинах, как правило, эффективны и в реактивных топливах — увеличивают индукционный период окисления, но в меньшей степени ингибируют смолообразование [66—68].

В качестве антиокислителей исследовали амины, аминифенолы, алкилфенолы, бис-фенолы (2,2'-метилден-бис-6-*трет*-бутил-*п*-крезол) и около 250 новых соединений; каких-либо интересных результатов не отмечено [1].

Антиокислители наиболее эффективны в топливах, содержащих значительные количества непредельных углеводородов, что видно из данных рис. 54 для газойлевых фракций. Именно в этих топливах важно предупредить смолообразование при хранении.

При производстве отечественных реактивных и дизельных топлив компоненты вторичных процессов переработки нефти используют ограниченно, но при соответствующей стабилизации они могут значительно увеличить ресурсы этих топлив.

Для стабилизации реактивных топлив с компонентами крекинга нами исследовались соединения, относящиеся к тем же классам, что и наиболее эффективные промышленные антиокислители для бензинов. Такие соединения оценивали прежде всего по их способности ингибировать смолообразование, поскольку этим критерием определяется стабильность топлив этого типа при эксплуатации. Кроме того, с нашей точки зрения, необходимо устанавливать их чувствительность к металлическим катализаторам, так как металлы являются постоянными и далеко не индифферентными спутниками топлива. Для исследования использовали метод ускоренного окисления.

При сравнении различных соединений оказалось, что многие из них успешно стабилизируют топливо, содержащее непредельные углеводороды (табл. 46). Некоторые антиокислители, однако, резко

Таблица 46. Эффективность некоторых антиокислителей при ингибировании смолообразования в топливе из сернистых * нефтей, содержащем непредельные углеводороды (данные автора и А. А. Гуреева)

Антиокислитель	Концентрация в топливе, %	Окисление без металла при 110° С		Окисление с медью при 100° С	
		продолжительность окисления до образования 15 мг смол на 100 мл, мин	количество смол после 10 ч окисления, мг/100 мл	продолжительность окисления до образования 15 мг смол на 100 мл, мин	количество смол после 6 ч окисления, мг/100 мл
Без антиокислителя	—	120	—	75	45
Фенил- <i>n</i> -аминофенол (<i>n</i> -оксидифениламин)	0,01	550	21	480	11
β -Нафтил- <i>n</i> -аминофенол (<i>n</i> -оксинеозон)	0,005	480	20	70	57
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил- <i>n</i> -крезол	0,025	595	16	—	—
Древесно-смоляной	0,05	450	27	90	48
Тормозной препарат	0,05	570	18	480	8
Фенолы					
из смол полукоксования углей	0,05	585	16	480	8
из подсмольных вод полукоксования углей	0,05	560	16	480	10
Фракция двухатомных фенолов из подсмольных вод полукоксования углей	0,05	600	4	480	7

* Содержание серы в топливе 0,4%.

снижают эффективность в присутствии медного катализатора (например, *n*-оксинеозон), тогда как другие сохраняют высокую способность ингибировать смолообразование и в присутствии меди (например, фенолы из подсмольных вод полукоксования черемховских углей — ФЧ-16).

Некоторые эффективные антиокислители (2,4-диамино-2,4-диметилдифениламин, 2,4-диаминодифениламин и 2,4-диамино-4-оксидифениламин) плохо растворяются в топливе.

Для стабилизации топлив на основе керосиновых фракций, таким образом, можно рекомендовать только те антиокислители, которые имеют сравнительно высокую эффективность, малую чувствительность к металлическим катализаторам и такую растворимость в топливе или его компонентах, которая позволяет вводить их в топливо при производстве. К таким антиокислителям относятся экра-

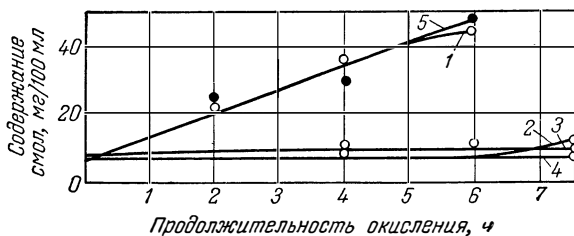


Рис. 55. Сравнительная эффективность в реактивных топливах фенолов из угольных смол [50, 51] (окисление в запаянных ампулах, 110° С, медный катализатор):

1_а — топливо с компонентами крекинга без антиокислителя; 2 — с 0,05% фенолов из смолы полукоксования черемховских углей (ФЧ-4); 3 — с 0,05% фенолов из подсмольных вод полукоксования черемховских углей (ФЧ-16); 4 — с 0,05% фракция двухатомных фенолов из подсмольных вод; 5 — с 0,05% древесно-смоляного антиокислителя.

нированные алкилфенолы типа 2,6-ди-*трет*-бутил-*n*-крезола, фенил-*n*-аминофенол, тормозной препарат из буковой древесины, фенолы из смолы полукоксования углей, фенолы из подсмольных вод полукоксования углей (ФЧ-16), особенно фракция двухатомных фенолов. Последний, хотя он наиболее эффективен, не может служить в качестве промышленного антиокислителя вследствие небольшого выхода на суммарные фенолы. Данные об относительной эффективности рекомендуемых антиокислителей приведены на рис. 55 [50, 51].

Эффективность деактиваторов металла при стабилизации реактивных топлив, по мнению некоторых американских исследователей [1], ниже, чем в бензиновых фракциях. Полагают, что деактиватор металла не подавляет каталитического действия металлической поверхности, но хорошо стабилизирует топлива, содержащие металлы в виде солей [1]. Нами получено значительное увеличение суммарного эффекта стабилизации керосинов, содержащих непредельные углеводороды, при добавлении деактиватора металла, когда металл находился в зоне окисления в виде пластинки (табл. 47, рис. 56) [42]. По-видимому, важную роль в этом случае играет химический

состав топлива, главным образом количество в нем непредельных углеводородов, которыми исследованные нами топлива богаче американских. Из металлов топливной системы реактивного двигателя наиболее активным является фосфористая бронза (ВВ-24); ее влияние на смолообразование в топливе с компонентами крекинга, стабилизированном различными антиокислителями (см. табл. 47, рис. 56), лишь немного уступает влиянию меди. Из приведенных в табл. 48, 49 и на рис. 56 данных видно, что при совместном применении деактиватора металла и антиокислителя даже

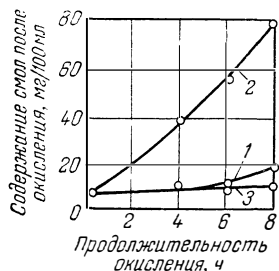


Рис. 56. Эффективность совместного действия антиокислителей и деактиватора металла в реактивном топливе [42]: 1 — топливо, содержащее компонент крекинга и древесно-смоляной антиокислитель (окисление при 110° С); 2 — то же топливо (окисление при 110° С в присутствии меди); 3 — то же топливо с 10 мг/100 мл деактиватора металла (окисление в присутствии меди).

Среди соединений, исследованных в качестве антиокислителей для дизельных топлив, заслуживают внимания производные *n*-фенилендиамна. Некоторые из этих соединений равноценны хорошо

сравнительно невысокой активности можно получить стабильное реактивное топливо на основе продуктов вторичных процессов переработки нефти; деактиватор металла подавляет каталитическое влияние как меди, так и фосфористой бронзы. Совместное применение антиокислителей и деактиваторов металла для топлив такого типа, так же как и для бензинов, является более надежным способом стабилизации, чем использование только антиокислителей.

Антиокислители, наилучшие для реактивных топлив, наиболее эффективны и при ингибировании смолообразования в сернистых дизельных топливах (табл. 50). К ним относятся антиокислители ФЧ-4, ФЧ-16, нонол, фенил-*n*-аминофенол и пиролизат [52]. При совместном использовании антиокислителя и деактиватора металла смолообразование в сернистом дизельном топливе также дополнительно снижается.

Таблица 47. Влияние меди и фосфористой бронзы на смолообразование в топливе с компонентами крекинга, стабилизированном различными антиокислителями (данные автора и А. А. Гуреева).

Антиокислитель	Концентрация в топливе, %	Содержание смол после окисления (110° С, 8 ч), мг/100 мл		
		без металла	в присутствии меди	в присутствии бронзы ВВ-24
Фенил- <i>n</i> -аминофенол	0,01	8	34	24
Тормозной препарат	0,05	10	74	61
Древесно-смоляной	0,05	19	79	82
ФЧ-16	0,05	6	9	9

Таблица 48. Результаты совместного действия антиокислителей и деактиваторов металла при ингибировании смолообразования в керосине термического крекинга (данные автора и А. А. Гуреева)

Антиокислитель	Концентрация в топливе, %	Содержание смол после окисления (100° С, 4 ч), мг/100 мл			
		без металла	в присутствии меди	в присутствии меди и деактиватора металла	
				15 мг/100 мл дисалицилденэтилендиамина	10 мг/100 мл сульфид-ден- <i>o</i> -аминофенола
Древесно-смоляной	0,1	11	212	—	50
Тормозной препарат	0,1	25	87	—	21
Фенил- <i>n</i> -аминофенол	0,02	24	129	18	26
β -Нафтил- <i>n</i> -аминофенол	0,01	34	210	17	21
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил- <i>n</i> -крезол	0,2	24	68	26	—
ФЧ-4 *	0,1	24	64	28	19
ФЧ-16 *	0,1	21	32	—	19
Пирокатехиновая фракция остаточных фенолов	0,1	13	223	19	31
Гомологи пирокатехина остаточных фенолов	0,1	17	174	14	—

* Окисление в течение 8 ч.

Таблица 49. Результаты совместного действия антиокислителей и деактиваторов металла при ингибировании смолообразования в топливе, содержащем непредельные углеводороды, в присутствии фосфористой бронзы (данные автора и А. А. Гуреева)

Антиокислитель	Концентрация в топливе, %	Содержание смол после окисления (110° С, 8 ч), мг/100 мл		
		без металла	в присутствии бронзы ВВ-24	в присутствии бронзы ВВ-24 и 10 мг/100 мл дисалицилденэтилендиамина
Тормозной препарат	0,05	10	61	12
Фенил- <i>n</i> -аминофенол	0,01	8	24	12
ФЧ-4	0,05	6	9	10
ФЧ-16	0,05	6	9	9

известным (эталонным) антиокислителям (ионулу, фенил-*n*-аминофенолу и др.). Алкилфенилендиамины могут быть получены в промышленном масштабе и использованы в качестве товарных антиокислителей для стабилизации топлив. Напомним, что в США ди-*втор*-бутил-*n*-фенилендиамин является одним из широко применяемых промышленных антиокислителей, а в последние годы упоминаются

Таблица 50. Результаты ингибирования смолообразования в сернистых дизельных топливах, содержащих продукты термического и каталитического крекинга (данные автора и Г. И. Очеретяной)

Топливо	Содержание смол после окисления паровым методом (120° С, 2 ч, с медью), мг/100 мл		
	с 30% компонента термического крекинга	с 20% тяжелого газойля каталитического крекинга	с 20% легкого газойля каталитического крекинга
Без присадок	63	42	42
С 0,1% пиролизата	37	27	23
С 0,1% пиролизата и ДМС	24	20	16
С 0,1% ФЧ-4	—	26	25
С 0,1% ФЧ-4 и 0,01% ДМС	—	20	13
С 0,1% ФЧ-16	33	23	15
С 0,1% ФЧ-16 и 0,01% ДМС	14	16	14
С 0,01% фенил- <i>n</i> -аминофенола	38	24	—
С 0,1% 2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-4-метил- <i>n</i> -фенола	33	31	—

Примечание. ДМС—деактиватор металла дисалицилиденэтилендиамин.

как товарные антиокислители также диизопропил- и диоктил-*n*-фенилендиамин и др. [1, 48, 54, 90].

Правда, алкилфенилендиамины при хранении быстро окисляются. Некоторые из них к тому же плохо растворяются в топливах. Однако при тщательных очистке и подборе соответствующих заместителей можно, вероятно, получить вполне пригодный промышленный антиокислитель. При добавлении деактиватора металла стабилизирующая эффективность алкилфенилендиаминов также значительно повышается.

Относительно хорошие результаты получены при испытании некоторых образцов алкил- и бис-алкилфенолов, разработанных в МИНХиГП. Против ожидания, совершенно неэффективными в ингибировании смолообразования дизельных топлив оказались фенолы, содержащие терпеновые радикалы: изоборнил- и диизоборнилфенолы, изоборнилкрезол и изоборнилгваякол. Проверка эффективности лучших присадок в ингибировании смолообразования при лабораторном хранении подтвердила данные, полученные при ускоренном окислении топлив (табл. 51).

Таким образом, дизельные топлива, содержащие непредельные углеводороды, можно стабилизировать при помощи антиокислителей и двухкомпонентных присадок — антиокислителей и деактиваторов металла. Эффект стабилизации тем больше, чем легче образуются смолы при окислении топлива. Однако он меньше, чем в реактивных топливах, и особенно в бензинах.

За рубежом антиокислители добавляют в реактивные топлива при хранении с целью ингибирования смолообразования. Это предусмотрено спецификациями на топливо [90]. Те же спецификации допу-

Таблица 51. Результаты ингибирования смолообразования в сернистых дизельных топливах при лабораторном хранении (45—50° С, 4,5 месяца, в присутствии железа и латуни)

Топливо	Содержание, мг/100 мл			Численность, мг КОИ/100 мл
	фактических смол (паревым методом)	осадка	смолистых отложений	
Сернистое с 20% газойля каталитического крекинга				
без присадок	61	59	9	4,97
с 0,1% пиролизата	19	14	5	3,69
Сернистое с 30% компонента термического крекинга				
без присадок	142	42	6	7,56
с 0,1% пиролизата	40	3	3	5,40
с 0,1% ДМС и 0,01% пиролизата	26	—	12	4,80
с 0,1% ФЧ-16	23	4	14	3,65

скают и применение деактиватора металла (дисалицилиденпропилендиамин). Промышленные антиокислители в США для реактивных топлив такие, как и для бензинов [1, 48], за исключением *n*-бутил-*n*-аминофенола. Кроме того, используют антиокислитель AN-25 фирмы «Ethyl Corporation», представляющий собой 4,4'-диокси-3,3'-диметил-5,5'-ди-*трет*-бутилбифенил [1], и AD-23 фирмы «Du Pont», представляющий собой *N,N'*-диизопропил-*n*-фенилендиамин [48]. В качестве промышленного деактиватора металла для реактивных топлив применяют также дисалицилиден-*N*-метилдипропилен-триамин [48, 54, 90].

В наших исследованиях получены положительные результаты стабилизации топлив прямой перегонки антиокислителями, которая позволила предотвратить ухудшение их термической стабильности (см. стр. 182). Дизельные и дистиллятные котельные топлива США также стабилизируют антиокислительными присадками и деактиваторами металла. Однако, поскольку главный результат окислительных изменений таких топлив — выделение твердой фазы, присадки для них должны содержать диспергент в качестве основного компонента (см. ниже).

Ингибиторы коррозии. Коррозия металлов топливной системы двигателя, емкостей, трубопроводов и другой топливной аппаратуры, в большинстве случаев являющаяся следствием окисления химических компонентов топлива, может быть замедлена антиокислителями. Однако значительно эффективнее в этом отношении специальные присадки — ингибиторы коррозии, механизм действия которых совсем иной. Антиокислители, предупреждая развитие окислительных цепей, задерживают появление в топливе коррозионно-агрессивных продуктов окисления, в основном карбоновых или сульфокислот,

собственно же ингибиторы коррозии защищают металл от их действия, образуя мономолекулярную пленку на его поверхности. Ингибиторы предохраняют металлы и от химического взаимодействия с исходными компонентами топлива (например, меркаптанами, дающими с металлами меркаптиды), а также могут стехиометрически нейтрализовать кислые продукты.

Не имея возможности подробно рассматривать здесь процессы коррозии и ингибирования, остановимся только на уменьшении коррозии топливной системы дизельного двигателя.

Выше (гл. 2) отмечалось значительное увеличение коррозионной агрессивности сернистых дизельных топлив с возрастанием содержания в них меркаптанов и непредельных углеводородов. Ограничение содержания в топливе этих компонентов [64] позволяет намного уменьшить коррозионное действие топлив, но оно все же проявляется, особенно в условиях конденсации влаги при пуске и остановке двигателя. Более того, в этих условиях, хотя и в меньшей степени, происходит коррозия металлов топливной системы и при использовании малосернистых топлив. Замедление коррозии некоторыми антиокислителями в сернистом дизельном топливе (Ст. 3; 4 ч) нельзя признать достаточным:

	Коррозия, г/м ² *	Коэффициент защиты **, %
Без присадок	2,2	—
С 0,01% фенол- <i>n</i> -аминофенола	2,7	0
С 0,05% ионола	1,36	38
С 0,05% ФЧ-16	0,91	59
С 0,05% ФЧ-4	0,45	80
С 0,05% пирилизата	0,45	80
С 0,01% монобензил- <i>n</i> -аминофенола	0,45	80
С 0,015% деактиватора металла	0,22 ***	82—100

* Эффективность ингибиторов оценивали испытанием на коррозию по методу [74]. Данные автора и В. С. Чуршукова.

** Величина коррозии топлива с присадкой (в % к величине коррозии топлива без присадки).

*** Практически точность метода.

Обследование противокоррозионных свойств соединений различных химических классов применительно к сернистым дизельным топливам позволило найти эффективные ингибиторы коррозии. Как и в случае антиокислителей, выбор ингибиторов коррозии для практических целей в значительной мере определяется не только эффективностью их, но и растворимостью в топливе, сырьевыми и производственными возможностями, побочным влиянием на другие свойства топлива. Поэтому более широкое исследование было проведено с теми соединениями, которые удовлетворяют перечисленным требованиям, а именно с нефтяными сульфонатами [69—72].

В качестве ингибиторов коррозии для дизельных топлив наиболее эффективным оказались сульфонаты, получаемые из сравнительно низкомолекулярных масел; сульфонаты кальция и аммония имеют

лучшее ингибирующее действие (Ст. 3; 4 ч), чем сульфонаты бария [69, 70, 74]:

	Коррозия, г/м ²	Коэффициент защиты, %
С 0,06% меркаптановой серы, без присадки	2,6	—
С присадкой		
0,05% сульфоната бария из масла АС-9,5	0,34	87
0,05% сульфоната кальция из масла АС-9,5	0,34	87
0,05% сульфоната кальция из масла АС-6,5	0	100
0,01% сульфоната аммония из масла АС-9,5	0,56	78
0,01% сульфоната аммония из масла АС-6,5	0	100

Сульфонат аммония хуже защищает цветные металлы (например, латунь) [69], что является характерным свойством соединений, содержащих основной азот; необходимая концентрация его в топливе больше, чем сульфоната кальция (табл. 52).

Исследованные сульфонаты представляют собой продукты сульфирования масел (относительной вязкостью 5 или 6,5) при помощи

Таблица 52. Защитное действие сульфонатов в сернистых дизельных топливах различного химического состава (лабораторный метод [74], в течение 4 ч) [69]

Топливо	Ст. 3		Латунь ЛС-59	
	корро- зия, г/м ²	коэффи- циент защиты, %	корро- зия, г/м ²	коэффи- циент защиты, %
Сернистое прямой перегонки с 0,06% меркаптановой серы				
без присадки	2,6	—	0,59	—
с 0,01% сульфоната кальция	0	100	0	100
с сульфонатом аммония				
0,05%	0	100	0	100
0,01%	0	100	0,68	0
Сернистое прямой перегонки с 0,01% меркаптановой серы				
без присадки	1,2	—	0,45	—
с сульфонатом кальция				
0,01%	0	100	0	100
0,005%	0	100	0	100
с 0,01% сульфоната аммония	0	100	0,23	49
Сернистое с компонентом каталитического крекинга п 0,03 % меркаптановой серы				
без присадки	3,63	—	0,68	—
с сульфонатом кальция				
0,010%	0	100	0	100
0,005%	0,23	94	—	—

газообразного SO₃, растворенного в жидком SO₂, по процессу, разработанному на заводе «Моснефтегаз» [73]. Активной части в готовой присадке (собственно сульфоната) содержится только ~25%, остальное составляет неосульфированная часть масла.

Достаточное защитное действие сульфонатов подтверждено испытанием при хранении образцов топлив с металлами (табл. 53), а также проверкой на стенде с реальной топливной аппаратурой двигателя.

Т а б л и ц а 53. Ингибирующее действие сульфонатов при хранении сернистого дизельного топлива с различными металлами [69] *

Топливо	Сталь ШХ-15		Латунь ЛС-59	
	коррозия, г/м ²	коэффициент защиты, %	коррозия, г/м ²	коэффициент защиты, %
Прямой перегонки с 0,06% меркаптановой серы				
без присадки	0,73	—	3,1	—
с сульфонатом кальция				
0,05%	0	100	0	100
0,005%	0	100	—	—
с сульфонатом аммония				
0,05%	0	100	3,8	0
0,005%	0	100	—	—
Прямой перегонки с 0,01% меркаптановой серы				
без присадки	0,59	—	2,0	—
с 0,005% сульфоната кальция	0	100	—	—
с 0,005% сульфоната аммония	0	100	1,7	17,7

* Топливо насыщено водой при 50° С, хранится летом в течение трех месяцев.

В последнем испытании топливо прокачивали через топливную аппаратуру в течение 400 ч по режиму, характерному для реальных условий. Об ингибирующем действии присадки можно судить по снижению износа и чистоте деталей топливной системы [70]:

	Без присадки	С 0,01% сульфоната кальция
Толщина лаковой пленки на иглах форсунок, мм	1,5	0,7
Износ игл форсунок, мм		
первый пояс		
№ 1	1,7	0,2
№ 2	1,4	—
второй пояс		
№ 1	1,5	0,2
№ 2	1,4	0,5

третий пояс		
№ 1	1,8	—
№ 2	1,4	0,5
Износ плунжеров топливного насоса, мм		
первого	1,0	1,2
второго	0,8	0,4
средний	0,9	0,8

Примечание. Длительность испытания 400 ч, смена топлива через 50 ч, содержание меркаптановой серы 0,06%.

При добавлении сульфоната кальция физико-химические свойства сернистого дизельного топлива не ухудшаются [70]. Его противокоррозионное действие в этом топливе сохраняется в течение четы-

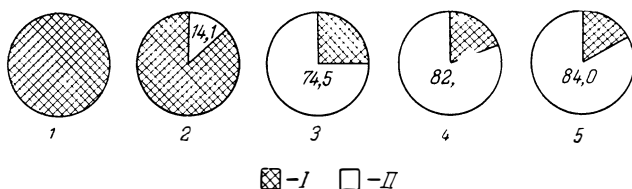


Рис. 57. Снижение коррозии стали дизельным топливом гидроочистки при добавлении присадок (данные автора и А. А. Кукушкина):

I — коррозия (в % к коррозии в исходном топливе); II — коэффициент защиты (отношение коррозии в топливе с присадкой к коррозии в топливе без присадки (в %)); 1 — топливо ДЛ гидроочистки Рязанского НПЗ без присадок (коррозия $6,3 \text{ г/м}^2$ — 100%); 2 — с 0,05% антиокислителя — пиролизата; 3 — с 0,05% антиокислителя — пиролизата и 0,01% деактиватора металла ДМС; 4 — с 0,01% ингибитора коррозии — сульфоната кальция; 5 — с 0,01% ингибитора коррозии — сульфоната кальция и 0,05% антиокислителя — пиролизата метод [74].

рех лет. Как показали недавние исследования, ингибирующее действие нефтяных сульфонатов основано на подавлении анодной составляющей электрохимической коррозии в результате образования на поверхности металла хемосорбционных гидрофобных пленок [75].

За рубежом ингибиторы коррозии добавляют главным образом к автомобильным бензинам, дизельным и котельным топливам, но по некоторым спецификациям и к реактивным топливам (обязательно в том случае, если топливо транспортируется по трубопроводам). Потребляемое количество их исчисляется для реактивных топлив $\sim 600 \text{ т/год}$ [48] и примерно 5,5 тыс. т/год для всех топлив [76]. Сульфонатные ингибиторы коррозии могут быть полезны и в дизельных топливах гидроочистки, которые имеют невысокие защитные свойства. Добавление к такому топливу единственно сульфонатов или одновременно сульфонатов и антиокислителей значительно снижает коррозию стали (рис. 57). В качестве промышленного ингибитора коррозии для сернистых дизельных топлив может

быть использован сульфонат кальция или защитная смазка НГ-203 [71, 77], состоящая из того же сульфоната кальция и окисленного петролатума.

Диспергенты. Смолообразование при окислении реактивных и дизельных топлив можно, как мы видели, затормозить антиокислителями — одними или вместе с деактиваторами металла, но эти присадки не могут предупредить образование осадков, хотя оно также является следствием окислительных процессов. Вероятно, надо искать объяснение этого факта не только в большем количестве первоначальных очагов окисления в высокомолекулярных топливах [1] или в преимущественном взаимодействии радикалов с естественными антиокислителями и комплексообразующими соединениями, присутствующими в тяжелых топливах, а не с введенной присадкой [4]. Эти явления имеют место, но, по-видимому, служат не главной причиной практической непригодности обычных антиокислителей в борьбе с выделением твердой фазы при окислении топлив. Основная причина — преобладающая роль процессов изменения фазового состояния продуктов окисления топлив по сравнению с реакциями окисления, что рассмотрено в гл. 2.

Антиокислители, выбранные в соответствии с составом окисляющихся веществ, могут оказать влияние только на торможение первых ступеней процесса образования нерастворимых продуктов, а именно окисления неуглеводородных составляющих и высокомолекулярных углеводородов топлив. Для этой стадии справедливы упомянутые выше и другие объяснения меньшей эффективности антиокислителей в высокомолекулярных топливах. Однако окисление таких соединений, как обсуждалось ранее, дает продукты, образующие в топливе раствор, правда, не истинный, а коллоидный. И только при дальнейшем углублении окисления этих веществ (продолжительность, температура и другие факторы) происходит распад коллоидной системы, ее коагуляция и седиментация частиц продуктов окисления.

Поэтому с наибольшим успехом предотвратить образование нерастворимых продуктов в топливе можно, добавляя присадки особого типа — диспергенты, которые выполняют в окисляющейся системе функции защитных коллоидов или пептизаторов. Защитными коллоидами для растворов в углеводородной среде могут быть все поверхностно-активные вещества дифильной структуры [78]: спирты, жирные кислоты и их соли, фенолы и их соли, амины и др. Действие защитных коллоидов тем сильнее, чем длиннее углеводородная цепь при данной полярной группе. Защитное действие лиофильных (в данном случае олеофильных) коллоидов по отношению к лиофобным (в данном случае олеофобным) объясняется адсорбционным взаимодействием между их частицами. При этом очень важна концентрация добавляемого защитного коллоида.

При недостаточной концентрации лиофильного коллоида или малой степени его дисперсности адсорбционное взаимодействие частиц лиофильного и лиофобного коллоидов может привести к обра-

зованию крупных агрегатов лиофобного характера, что придает системе неустойчивость и чувствительность к внешним воздействиям. Происходит сенсбилизация (повышение чувствительности) коллоидной системы, которая может породить коагуляцию и седиментацию частиц. Это и наблюдается иногда при неправильном выборе концентрации диспергента, выпадающего из топлива вместе с образующимся в нем осадком.

Могут быть также диспергенты, действующие по механизму пептизаторов, т. е. удерживающие коллоидные частицы в растворе, адсорбируясь на их поверхности.

И в том, и в другом случае диспергенты, добавляемые к топливу, помогают имеющимся в нем естественным пептизаторам — смолистым веществам и высокомолекулярным ароматическим углеводородам, заменяя их по мере окисления, но не могут предотвратить этого окисления. Поэтому лучший результат в стабилизации высокомолекулярных топлив достигается применением одновременно антиокислителей и диспергентов или, как их называют за рубежом, стабилизаторов — диспергентов. Иногда — это смесь различных соединений, иногда — одно соединение, обладающее и тем, и другим действием.

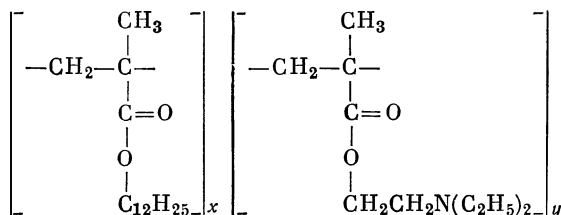
Проблема стабилизации от осадкообразования среднедистиллятных топлив возникла, как отмечалось в гл. 2, в США в послевоенные годы. В отечественной практике особое внимание стали уделять ей только в последние годы и лишь применительно к реактивным топливам.

Нами была проверена возможность улучшить стабильность сернистых дизельных топлив при хранении сочетанием антиокислителей и диспергентов. В качестве диспергентов исследовали нефтяные сульфонаты, используемые и для подавления коррозии. Исследованы также соединения из класса полярных сополимеров, которые применяют в США для стабилизации дизельных и котельных топлив. Зарубежные материалы по использованию диспергентов в среднедистиллятных топливах довольно широко освещены в печати [1, 42, 79—84] и здесь подробно не рассматриваются.

Укажем только вкратце, что азотсодержащие полимеры представляют собой продукт совместной полимеризации двух мономеров, один из которых содержит полярную группу — азотистое основание, а другой, неполярный или слабополярный мономер обеспечивает растворимость присадки в топливе и регулирует ее реакционную способность. Соотношение мономеров значительно влияет на эффективность присадки. В качестве полярного мономера могут использоваться различные азотсодержащие соединения: метакрилаты и виниловые эфиры аминоспиртов, винилпиридин и др.

Промышленная присадка для дистиллятных котельных топлив FOA-2 (Fuel Oil Additive № 2) фирмы «Du Pont» представляет собой сополимер эфира метакриловой кислоты и диэтиламиноэтанола с эфиром метакриловой кислоты и додецилового спирта в соотношении 2 : 8. Молекулярный вес сополимера 50 000—300 000 [1, 81].

Готовая присадка выпускается в виде 50%-ного раствора в керосине. Средняя формула ее следующая [86]:



Эффективность диспергентов в отечественных продуктах можно видеть на примере сернистого дизельного топлива относительно неблагоприятного химического состава — с повышенным содержанием меркаптанов и 20% компонента каталитического крекинга. Его хранили в лабораторном термостате без присадок и с присадками при 45—50° С. По окончании хранения (5,5 месяца) определяли взвешиванием количество образовавшихся нерастворимых продуктов. В топливе без присадок наблюдалось отложение смолистых нерастворимых продуктов и твердого осадка, тогда как в топливе, содержащем одновременно антиокислитель и диспергент, осадок практически отсутствовал (табл. 54).

Таблица 54. Уменьшение осадкообразования при лабораторном хранении сернистого дизельного топлива путем добавления присадок*

Топливо прямой перегонки с 0,06% меркаптановой серы	Содержание нерастворимых продуктов, мг/100 мл	
	смолистых отложений	осадка
Без присадок	2,4	9,43
С 0,1% ФЧ-4	0,9	10,48
С 0,1% пирилизата	0,9	6,53
С 0,05% сополимера А	5,0	4,34
С 0,05% сополимера Б	2,5	4,13
С 0,05% сополимера Б и 0,1% пирилизата	2,4	0,8
С 0,05% сополимера Б и 0,01% сульфоната кальция	2,2	2,0
С 0,01% сульфоната кальция и 0,1% пирилизата	0,2	6,6

* Продолжительность хранения 5,5 месяца, 45—50° С, в присутствии железа и латуни.

Достаточно эффективны были сочетания с антиокислителями как сульфоната кальция, так и полярного сополимера. Сульфонат кальция является, следовательно, для дизельных топлив двухфункциональной присадкой — ингибитором коррозии и диспергентом, предотвращающим образование осадков при хранении.

Таким образом, мы уже дважды убедились, насколько эффективнее комбинация присадок, чем каждая присадка порознь. В данном

случае это диспергенты и антиокислители, ранее описана комбинация антиокислитель — деактиватор металла.

На примере сернистого дизельного топлива можно судить о действии диспергентов при умеренных температурах хранения.

Промышленные диспергенты и ингибиторы коррозии для дизельных и котельных топлив, применяемые или разработанные в СССР и за рубежом, описаны [1, 42, 48, 54, 90]. В них, кроме уже указанных соединений упоминаются сульфонат натрия, три-*n*-бутиламин, димер линолевой кислоты, бариевая соль бис-*n*-трет-алкилфенолдиисульфида и др.

Стабилизация реактивных и дизельных топлив при высоких температурах

Проблема стабилизации топлив при высоких температурах возникла в последние 15—18 лет в связи с созданием двигателей и летательных аппаратов с повышенным тепловым режимом топливной системы. Как только было выяснено, что образование высокотемпературных отложений и осадков происходит в результате окислительных процессов, были предприняты попытки предупредить такие процессы ингибиторами окисления. При этом исследователи сразу столкнулись с несостоятельностью старых средств в борьбе с новыми эксплуатационными затруднениями. Ни антиокислители, ни деактиваторы металла полностью не препятствуют образованию нерастворимых продуктов, а только в той или иной степени снижают их количество или изменяют их свойства [87—89]. Антиокислители и деактиваторы металла, как выяснилось, снижают только количество смолистой части нерастворимых продуктов, образующихся при окислении, но практически не влияют на образование твердой карбоидной части их — собственно осадка (рис. 58) [89]. Количество этих твердых продуктов может быть снижено предварительной очисткой топлив от неуглеводородных соединений [88, 89] (см. рис. 29). Иными словами, антиокислители и деактиваторы металла замедляют процессы окисления, но не контролируют разрушение коллоидного раствора продуктов окисления в топливе, что отмечалось выше и для умеренных температур окисления топлив.

Подбирая антиокислители соответствующего строения, можно добиться большей степени их влияния на процесс осадкообразования в целом, но и в этом случае только более эффективным торможением первой его ступени — окисления неуглеводородных соединений и высокомолекулярных или ненасыщенных углеводородов. В последние годы предложены новые антиокислители для реактивных топлив [1, 48, 90—95], некоторые из них более эффективны при высоких температурах. Сюда относятся аминоалкилфенолы [91, 93] и двоянные алкилфенолы [1, 48, 90, 92], в частности включающие серу, а также двоянные аминоалкилфенилы [94]. Некоторые из этих присадок проверены еще недостаточно.

В ряде зарубежных исследований указывается на значительный эффект бис-фенолов (рис. 59) [1, 2]. Для реактивных топлив за рубежом из числа этих соединений рекомендован упоминавшийся 2,2-метилен-бис(6-*трет*-бутил-4-метилфенол) — антиокислитель АН-25 [1, 48. 90]; отечественные антиокислители подобного типа производятся в промышленном масштабе [92].

О влиянии деактиваторов металла при высокой температуре имеются противоречивые данные — в одних условиях они улучшают

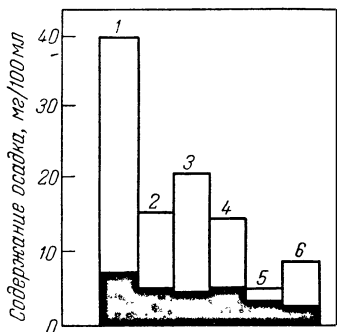


Рис. 58. Влияние присадок на состав нерастворимых продуктов окисления, образующихся при высокой температуре [89] (200° С, 1 ч, окисление в бомбах):

□ — нерастворимые смолы и смолистая часть осадка; ■ — твердая часть осадка; 1 — Т-1 без присадок; 2 — с антиокислителем ионолом; 3 — с антиокислителем фенол-п-аминофенолом; 4 — с антиокислителем ФЧ-16; 5 — с фенол-п-аминофенолом и деактиватором металла; 6 — с ФЧ-16 и деактиватором металла.

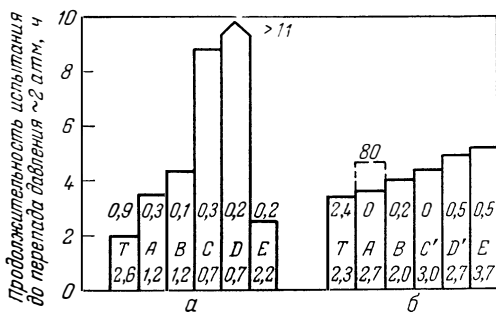


Рис. 59. Эффективность различных антиокислителей при стабилизации реактивного топлива JP-4 при высокой температуре [1] (стенд с пятимикронным фильтром, 232° С, цифры вверх — отложения в змеевике, мг/ч; цифры вниз — отложения на фильтре, мг/ч):

а — концентрация антиокислителя 80 мг/100 мл; б — концентрация антиокислителя 10 мг/100 мл; Т — без присадок; А — с 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолом; В — с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом; С и Д' — с дуролдиамином; С' — с фенотиразином; Д — с 2-*трет*-бутил-4-метилфенолом; Е — с фенол-п-аминофенолом.

(см. рис. 58), в других — ухудшают термическую стабильность топлив или вообще не изменяют ее [1]. Следует иметь в виду, что и каталитическое действие металлов на окисление углеводородов при высоких температурах слабее, чем при умеренных, так как в этих условиях концентрация радикалов, образующихся при некатализируемом окислении, относительно высока [58].

Температура, как показано выше (гл. 2), влияет на скорость осадкообразования весьма своеобразно: интенсивное выпадение нерастворимых продуктов в обычных реактивных топливах происходит при 140—150° С. Из этого следует, что до температур «порога коагуляции», когда данная коллоидная система еще относительно устойчива, регулировать процесс высокотемпературного окисления могут и обычные антиокислительные присадки, но выше этих температур, когда решающая роль принадлежит изменению фазового состояния вещества, контролирующая роль может принадлежать только соеди-

нениям, непосредственно влияющим на устойчивость коллоидной системы, — поверхностно-активным диспергентам.

Например, обычный топливный антиокислитель (инол) замедляет образование осадков при температурах до 150° С (рис. 60, а). Однако при более высоких температурах (180° С) антиокислитель практически не влияет на степень засорения фильтра осадком (рис. 60, б). При температурах выше «порога коагуляции» эффективными оказались только диспергенты.

Ранее (см. гл. 2) изложены представления о принципиально едином механизме выделения твердой фазы при окислении керосиновых,

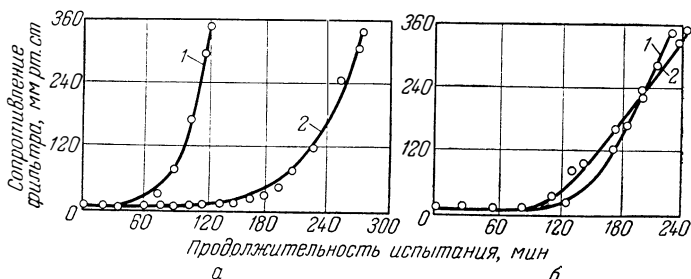


Рис. 60. Влияние антиокислителя на термическую стабильность топлива Т-1 в зависимости от температуры (оценка по фильтруемости на стенде ЛТС; данные автора и А. А. Гуреева): а — при 140° С; б — при 180° С; 1 — без присадок; 2 — с 0,2% инола.

газойлевых и масляных фракций нефти. Можно полагать, что и средства предупреждения этого процесса должны быть для указанных нефтепродуктов одинаковыми. Одним из таких средств может служить удаление природных смол, являющихся основным источником образования нерастворимых продуктов. В неочищенных нефтяных фракциях можно предупредить выделение осадков при окислении стабилизацией коллоидной системы и предотвращением коагуляции продуктов окисления смол, чему и служит добавление диспергентов. Исходя из этих представлений, в качестве диспергентов для стабилизации реактивных топлив при высоких температурах исследовали присадки, аналогичные моющим присадкам к моторным маслам и зарубежным стабилизаторам-диспергентам для среднестиллятных топлив. Эффективными в предупреждении образования осадков в реактивных топливах при высокой температуре являются самые разные соединения, относящиеся к поверхностно-активным диспергентам (рис. 61, табл. 55), в частности и новые мощные присадки к моторным маслам беззольного типа * (рис. 61, б).

Большая эффективность диспергентов, чем антиокислителей, при высоких температурах иллюстрируется и зарубежными материалами

* Данные автора, А. А. Гуреева и А. Б. Виппера.

Таблица 55. Эффективность некоторых диспергентов при высокой температуре*

Топливо Т-1 (товарное)	Термическая стабильность	
	продолжительность испытания до засорения фильтра, мин	перепад давления в конце испытания, мм рт. ст.
Без присадки	115	345
С 0,05% окисленного петролатума образец № 1	≥ 180	30
образец № 2	≥ 180	5
С 0,05% магниевой соли окисленного петролатума ** из образца № 2	≥ 300	10
С 0,8% присадки ВНИИ НП-111а	≥ 300	120

* Динамический метод ЛТС, 180° С.

** Присадка разработана Б. В. Лосиковым с соотр.

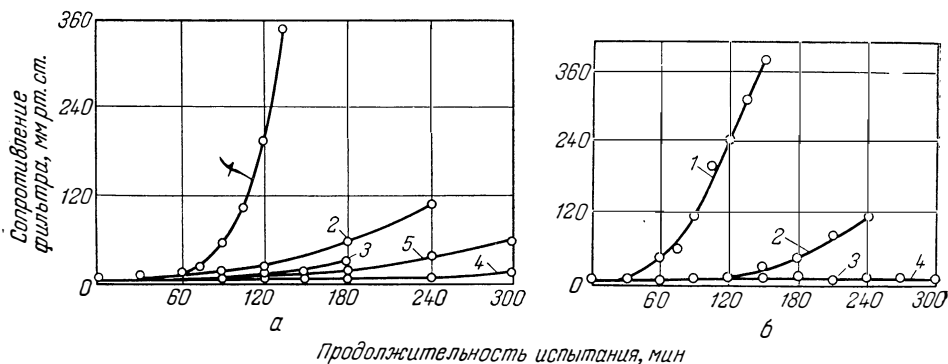


Рис. 61. Улучшение термической стабильности реактивных топлив при помощи диспергирующих присадок (динамический метод):

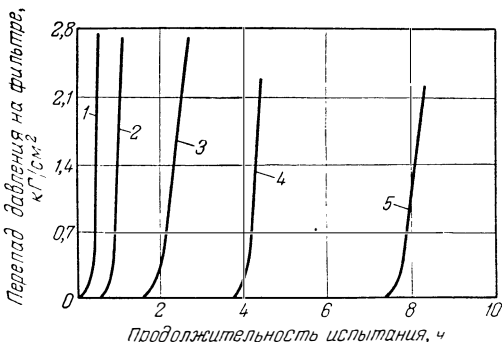
а — топливо Т-1: 1 — без присадки; 2 — с 0,8% присадки ВНИИ НП-111а; 3 — с 0,05% окисленного петролатума; 4 — с 0,05% магниевой соли окисленного петролатума; 5 — с 0,01% сульфата кальция из масла АС-5; б — топливо Т-5: 1 — без присадки; 2 — с 0,05% моющей присадки к маслам безвольного типа; 3 — с 0,02% этой же присадки; 4 — с 0,01% этой же присадки.

по исследованию присадок к реактивным топливам (рис. 62). Из числа исследованных соединений активными диспергентами являются полярные сополимеры различного состава, которые резко снижают, а иногда полностью устраняют (в концентрации 0,025—0,1 %) образование нерастворимых продуктов и засорение фильтра при 200—225° С (рис. 63).

В зарубежных исследованиях отмечается, однако, что некоторые сополимерные диспергенты, обеспечивая хорошую фильтруемость топлива (рис. 64), не уменьшают, а иногда увеличивают количество отложений в подогревателе и на фильтре [1]. В качестве таких присадок к топливу исследовали амидизированный сополимер октадецена и метилметакрилата, сополимеры метилвинилпиридина и ла-

урилметакрилата, октадецена и винилового спирта, лаурилметакрилата и диэтиламиноэтилметакрилата (FOA-2) — все в концентрации 10 мг/100 мл.

Рис. 62. Улучшение термической стабильности реактивного топлива при помощи присадок [66] (испытание на пятимикронном фильтре, 200° С): 1 — без присадок; 2 — с лучшим антиокислителем; 3 — 5 — с различными диспергентами.



В ряду относительной активности сополимеры меняются местами в зависимости от того, по какому параметру оценивают их эффективность. Как уже упоминалось, очень важный фактор применения поверхностно-активных диспергентов — их

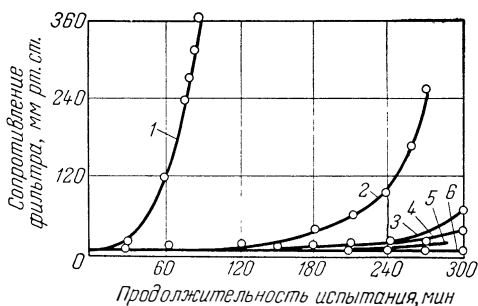


Рис. 63. Улучшение термической стабильности реактивного топлива Т-5 при помощи сополимерных диспергентов (оценка по фильтруемости на стенде ЛТС, 180° С; данные автора, Е. В. Лазаревой и В. Г. Телегина):

1 — без присадок; 2 — с 0,1% сополимера FOA-2; 3 — с 0,1% сополимера А; 4 — с 0,1% сополимера В; 5 — с 0,1% сополимера В; 6 — с 0,1% сополимера В (при 200° С).

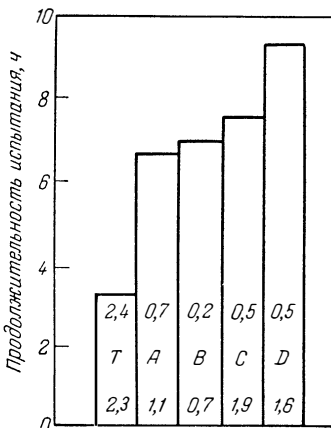


Рис. 64. Влияние некоторых сополимерных диспергентов на образование отложений в подогревателе и фильтруемость топлив [1] (стенд с пятимикронным фильтром, 232° С, до перепада давления ~ 2,1 атм, цифры сверху — отложения в змеевике, мг/ч; цифры внизу — отложения в подогревателе, мг/ч):

Т — без присадки; А — с амидизированным сополимером метилметакрилата и октадецена; В — с сополимером метилвинилпиридина и лаурилметакрилата; С — с сополимером октадецена и винилового спирта; D — с FOA-2.

концентрация в топливе. Кроме того, для полярных сополимеров большое значение имеет соотношение активного и олеофильных мономеров (рис. 65). Увеличение концентрации присадки или азотсодержащего мономера не всегда приводит к возрастанию ее эффективности

(рис. 66), может даже усилиться отрицательное влияние присадки на свойства топлива. Эффективность сополимеров хотя и изменяется в зависимости от их состава и типа топлива, но в целом весьма высока.

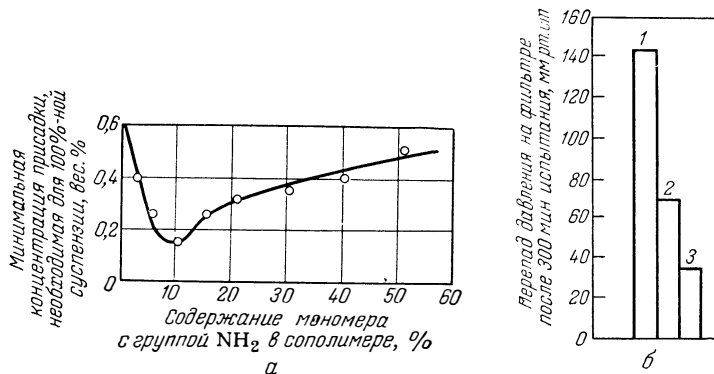


Рис. 65. Эффективность сополимерного диспергента в зависимости от соотношения в нем мономеров:

а — на оси ординат — концентрация присадки, необходимая для 100%-ной суспензии искусственно введенного осадка [81]; б — количество азотсодержащего мономера (данные автора и Е. В. Лазаревой): 1 — 7,5%; 2 — 8%; 3 — 10%.

При исследовании сополимерных диспергентов установлено наличие «эффекта их последействия». После испытания (на стенде) топлива с сополимерной присадкой последующее испытание без присадки, как правило, дает лучший результат, чем обычно (табл. 56).

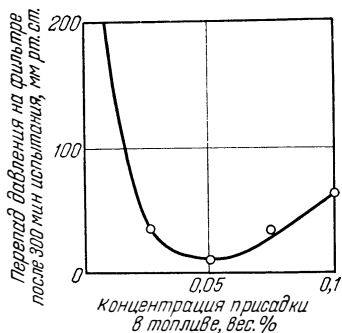


Рис. 66. Действие сополимерного диспергента в зависимости от его концентрации в топливе (стенд ЛТС, топливо Т-1, 180° С; данные автора и Е. В. Лазаревой).

что поверхностно-активные в топливе, образуют на металлической поверхности аппаратуры прочную мономолекулярную пленку.

Экспериментальная проверка показала наличие пленки на поверхности металла после его контакта с присадкой. Стальную пла-

Поскольку такое явление наблюдается регулярно, его можно объяснить только влиянием присадки на аппаратуру стенда. Это влияние не устраняется обычной промывкой стенда и снижается лишь после высокотемпературных испытаний (см. табл. 56), для чего обычно достаточно одного промежуточного испытания, и последующий результат (если при промежуточном опыте был засорен фильтр) уже правильный (рис. 67). Эффект последействия сополимера меньше, если концентрация его в топливе относительно невелика (см. рис. 67). Надо полагать, сополимеры, особенно при избытке их

Таблица 56. Эффект последействия сополимерных диспергентов в аппаратуре стенда ЛТС при 180° С

Топливо Т-5	Термическая стабильность		Увеличение термической стабильности в результате остаточного действия присадок
	продолжительность испытания до засорения фильтра, мин	средняя скорость засорения фильтра, мм рт. ст./мин	
Образец 1			
без присадки	90	3,8	—
с сополимером FOA-2	195	1,8	В 2 раза
с сополимером 24	135	2,5	В 1,5 раза
с сополимером 25	180	1,9	В 2 раза
с сополимером 27	220	1,5	В 2,4 раза
Образец 2			
без присадки	50	6,1	—
с сополимером А	205	1,7	В 4 раза

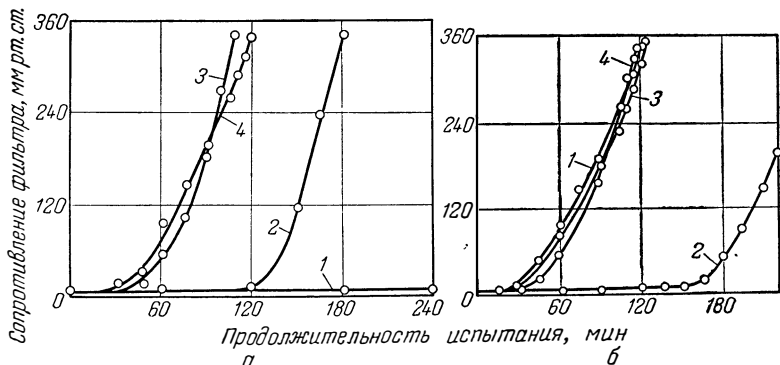


Рис. 67. Остаточное действие сополимерных диспергентов в аппаратуре (стенд ЛТС, топливо Т-1; данные автора, Е. В. Лазаревой и В. Г. Телегина):

а — присадка в избыточной концентрации, испытание первое: 1 — с присадкой; 2 — без присадки, опыт I; 3 — без присадки, опыт II; 4 — без присадки, опыт III; б — присадка в малой концентрации: 1 — без присадки; 2 — с присадкой; 3 — без присадки, опыт I после второго испытания; 4 — без присадки, опыт II после второго испытания.

стинку, предварительно отполированную, выдерживали в присадке при 150° С в течение 2 и 4 ч (в жидкость погружали часть пластинки). Затем пластинку тщательно промывали бензолом и изопентаном и высушивали. Наличие пленки определяли методом интерференционной микроскопии (микроскоп МИИ-4) [96] *. Пленка была обнаружена (как через 2, так и через 4 ч обработки) на всей поверхности пластинки; толщина ее на погруженной части пластинки составляла 0,04—0,08 мк, на остальной части пластинки была невелика и соответствовала точности измерения.

* Работа выполнена К. В. Гинзбургом.

Прочная пленка поверхностно-активного соединения, сориентированная на поверхности металла, может препятствовать коагуляции продуктов окисления при соударении с поверхностью металла. Этим объясняется многофункциональность полярных полимеров — высокое защитное действие по отношению к образованию нерастворимых отложений на поверхности металлической аппаратуры, противозноное действие [97] и очень выразительный эффект последования присадок в аппаратуре, показанный выше. Такое явление может,

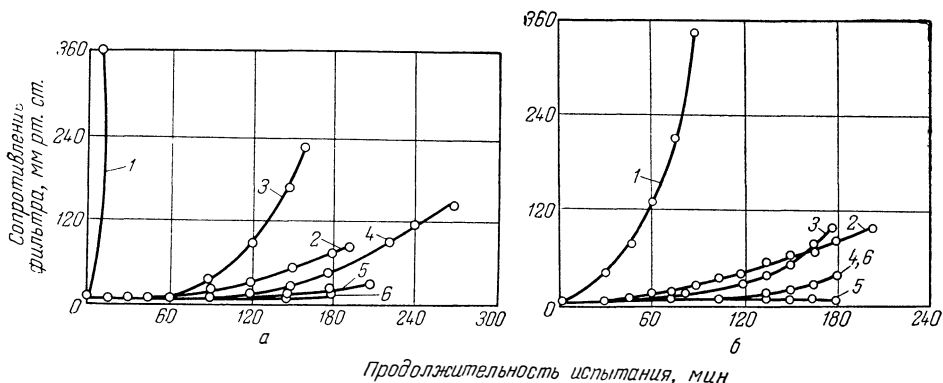


Рис. 68. Эффективность некоторых диспергентов в дизельном топливе (оценка по фильтруемости на стенде ЛТС, 160° С; данные автора, Е. В. Лазаревой и В. Г. Телегина):

а — топливо с компонентом каталитического крекинга и повышенным содержанием меркаптановой серы: 1 — без присадок; 2 — с 0,25% сополимера Б; 3 — с 0,25% сополимера FOA-2; 4 — с 0,15% сополимера Б; 5 — с 0,05% сополимера А; 6 — с 0,1% сополимера Б; б — топливо сернистое с компонентом каталитического крекинга: 1 — без присадок; 2 — с 0,08% присадки ВНИИ НП-111а; 3 — с сульфатом кальция из масла АС-5,5; 4 — с 0,05% сульфоната бария; 5 — с 0,01% сульфоната бария; 6 — с 0,01% сульфоната кальция.

вероятно, быть использовано в некоторых случаях для «пассивации» поверхности аппаратов концентрированным раствором присадки в топливе.

Поверхностно-активные диспергенты различного химического строения эффективны и как стабилизаторы дизельных топлив при высокой температуре, что соответствует изложенным представлениям о единстве природы процесса выделения твердой фазы в нефтепродуктах и способов предупреждения этого процесса. Они значительно снижают образование осадков в дизельных топливах, в частности, с очень плохими исходными высокотемпературными свойствами (рис. 68).

В качестве диспергентов исследованы уже упоминавшиеся сульфонаты, окисленные петролатумы, многокомпонентные присадки, разработанные во ВНИИ НП [98], и ряд других веществ. Активными диспергентами в дизельных топливах, так же как и в реактивных, проявили себя азотсодержащие сополимеры (рис. 68, а). Концентрация сополимерных присадок в топливах в зависимости от свойств топлива и присадки составляет 0,003—0,1%.

Диспергенты оказались эффективными для уменьшения смолисто-лаковых пленок на иглах распылителей форсунок и улучшения их работы при высоких температурах топливной системы (табл. 57). Так, добавление 0,1% сополимерного диспергента к дизельному топливу, содержащему 20% компонента каталитического крекинга, позволяет повысить температуру начала осмоления распылителей форсунок более чем на 45° С*.

Таблица 57. Результаты испытания дизельных топлив с диспергентами на форсуночном стенде при 165° С (данные автора, Е. Г. Кузнецова и [70])

Топливо сернистое	Количество отложений на фильтре, мг	Толщина лаковой пленки на поверхности иглы распылителя, мк	Усилие извлечения иглы распылителя из корпуса, кг
С 20% компонента каталитического крекинга			
без присадок	2,6	Следы	8,5
с 0,1% сополимера Б	2,4	»	0,5
С компонентом каталитического крекинга и 0,008% меркаптановой серы			
без присадок	7,7	0,8	1,0
с 0,05% сополимера Б	6,3	0,4	0,4
с 0,005% сульфоната кальция	6,2	Отсутствует	0,7
с 0,01% сульфоната кальция	1,8	»	0,1
С 12% компонента каталитического крекинга и 0,03% меркаптановой серы			
без присадки	1,0	Следы	1,1
с 0,01% сульфоната аммония	2,1	»	Свободна
с 0,01% сульфоната кальция	0,4	Отсутствует	0,3

Это еще раз подтверждает важную роль нерастворимых продуктов в засмолении форсунок. Сочетание диспергентов с некоторыми антиокислителями или деактиватором металла позволило дополнительно улучшить работоспособность топливной аппаратуры.

Эффективность антиокислительных присадок при этом выше в топливах, содержащих непердельные углеводороды, чем в насыщенных. Топливо прямой перегонки с высоким содержанием активных сернистых соединений труднее поддается стабилизации как антиокислителями, так и диспергентами или их смесью. Присадки и их композиции обычно эффективны и в реактивных, и в дизельных топливах, потому что тормозят в сущности одинаковые процессы; однако для практического применения в этих топливах целесообразно выбирать разные соединения. В качестве присадки для сернистых дизельных топлив рекомендуется нефтяной сульфонат кальция, который является недорогим промышленным продуктом и обладает диспергирующими и противокоррозионными свойствами. Для топлив с

* Данные автора, Б. А. Энглина, Е. В. Лазаревой и В. Г. Телегина.

компонентами вторичных процессов переработки нефти более целесообразно применять композицию сульфоната кальция и антиокислителя (ФЧ-4, ФЧ-16 или пиролизата). Заслуживает внимания присадка ВНИИ НП-111а, которая обеспечивает чистоту форсунок, обладает противонагарными свойствами, дешева и доступна в производстве.

Для авиационных топлив сульфонаты не рекомендуются, как присадки зольные (кроме того, в них содержится ~75% масла). Предпочтение для топлив этого типа следует отдать сополимерным диспергентам, отлично зарекомендовавшим себя в улучшении фильтруемости топлив во всем диапазоне реальных температур их применения. Однако для сернистых реактивных топлив (типа ТС-1 и Т-2) фильтруемость нельзя считать единственным критерием оценки высокотемпературных свойств; решающее значение принадлежит противозносным, а также коррозионным свойствам топлив при высоких температурах.

Присадки различного типа по-разному влияют на коррозионные свойства топлива ТС-1 при повышенной температуре (табл. 58). Лучшие результаты в подавлении коррозии дают диспергенты, содержащие аминогруппу, а также некоторые антиокислители (ФЧ-16). Почти все исследованные диспергенты и антиокислители в той или иной степени улучшают и противозносные свойства топлив при повышенных температурах [98]. Многие диспергенты оказались также хорошими противокоррозионными и противозносными агентами при высоких температурах, т. е. они улучшают все высокотемпературные свойства топлив.

Таблица 58. Влияние присадок различного типа на коррозионные свойства топлива ТС-1 при повышенной температуре (120° С, бронза ВВ-24, 5 ч)

Топливо ТС-1 с 0,0067% меркаптановой серы	Коррозия, г/м ²	Кисличество	
		отложенный на пластинке, г/м ²	осадка, %
Без присадки	7,0	8,5	0,0024
С 0,05% сополимерного диспергента А	0,55	0,27	0,0004
С 0,05% аминного диспергента	0,87	0,75	0,0007
С 0,05% антиокислителя ФЧ-16	1,00	0,63	0,0008
С 0,005% деактиватора металла ДМС	3,2	0,6	0,0021
С 0,005% ингибитора коррозии АКОР	0,817	0,363	0,0116
С ингибитором коррозии и 0,05% окисленного петролатума	2,7	3,1	0,003

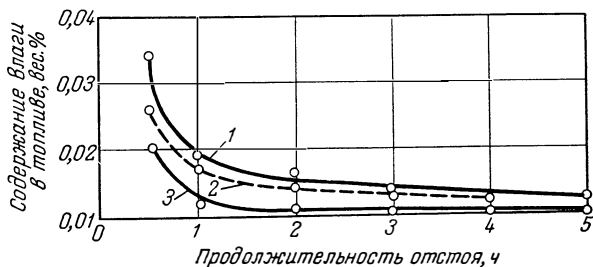
При добавлении поверхностно-активных соединений в топливо могут возникнуть и нежелательные явления — вспенивание, диспергирование загрязнений и воды в емкостях и т. д. [87]. Этот же недостаток относится и к диспергентам любого типа и особенно беспокоит потребителей авиационных топлив. Наибольшие опасения при при-

менении активных присадок вызывает возможность образования эмульсий при контакте топлива с водой. Исследование эмульгируемости воды в топливах, содержащих сополимерные присадки, показало, что эмульгирующее действие сополимеров зависит от их состава (табл. 59), концентрации и свойств топлива. Во всех случаях, если и образуется эмульсионный слой, то это — эмульсия типа М/В, которая дренируется вместе с водой и в топливную аппаратуру не попадает; эмульсия же типа В/М (легкое помутнение) очень неустойчива и быстро распадается. Эмульсии легче образуются в более вязких топливах — Т-1, и особенно в Т-5.

При уменьшении концентрации диспергента в топливе склонность топлива к образованию эмульсий заметно снижается; при концентрации 0,03—0,06 % эмульгируемость топлива с присадкой мало

Рис. 69. Удаление избыточной влаги из топлива с присадкой отстаиванием после перемешивания с водой (данные автора, С. А. Резвиной и Е. В. Лазаревой):

1 — Т-1 с 0,06% сополимерной присадки, отстой в закрытом сосуде; 2 — то же, отстой в открытом сосуде; 3 — ТС-1 с 0,06% сополимерной присадки, отстой в закрытом сосуде.



отличается от эмульгируемости исходного топлива. Однако влажность топлива, содержащего сополимерный диспергент, непосредственно после энергичного взбалтывания с водой превышает в несколько раз влажность топлива без присадки, подвергавшегося такой же обработке. При стоянии в течение нескольких часов избыточная влага из топлива удаляется (рис. 69), ее можно удалить и сразу же обычной фильтрацией. Конечно, в топливах, содержащих сополимер, не происходит никакой аккумуляции влаги, что доказано экспериментально.

Недостаточно придать топливу хорошие высокотемпературные свойства соответствующей очисткой или добавлением присадок, необходимо и сохранить их первоначальный уровень в течение всего сложного и разнообразного «существования» топлива. Как показано выше, при хранении как обычных (Т-1, ТС-1, Т-5), так и очищенных топлив может значительно ухудшаться их термическая стабильность. Поскольку это ухудшение является следствием окислительных процессов, положительную роль в сохранении первоначальных их свойств могут сыграть антиокислительные, а также другие присадки, обладающие антиокислительными свойствами, подобные зарубежным стабилизаторам-диспергентам для среднестиллятных топлив.

Действительно, при искусственном старении топлив установлена возможность сохранения первоначального уровня их термической

Таблица 59. Влияние концентрации диспергента в топливе и продолжительности перемешивания топлива с водой на образование эмульсий (данные автора, С. А. Резвиной и Е. В. Лазаревой) *

Топливо	Продолжительность, мин		Слой эмульсий, мл		Характеристика водного слоя	Характеристика топливного слоя		
	перемешивания	расслоения воды и топлива	топлива в воде	воды в топливе		сразу после расслоения	через 30 мин после расслоения	
Т-1 без присадки	2	Немедленно	Отсутствует		Отсутствует То же	Прозрачный Слегка мутный То же	Прозрачный То же	
	10	То же	»					
	30	»	»					
	с сополимером А, %	0,03	»	»		»	Мутный » » »	» — — Прозрачный
		0,06	»	»				
		0,06	»	»				
0,1		»	»					
ТС-1 без присадки	2	»	»		»	Прозрачный То же »	То же » »	
	10	»	»					
	30	»	»					
	с сополимером А, %	0,03	»	—		Прозрачный То же Отсутствует » »	Мутный » » » »	» » » » »
		0,06	»	—				
		0,06	»	Отсутствует				
		0,06	»	»				
		0,1	»	—				
Т-5 без присадки	2	»	Отсутствует		»	Прозрачный Мутный »	— Прозрачный Мутный	
	2	1	»					
	2	3	5	30				Сплошная густая эмульсия
Т-6 без присадки	2	1	—	Отсутствует	Отсутствует —	Прозрачный Через 30 мин эмульсия разрушается Белая жидкая пена	Прозрачный То же Мутный	
	2	3	—	5				
	2	6	—	30				

* Встряхивание вручную, при комнатной температуре, 20 мл воды, 180 мл топлива.

стабильности при помощи некоторых антиокислительных присадок [99, 100] (рис. 70). Положительный результат получен также при совместном добавлении к топливу антиокислителя и деактиваторов металла. На электронных микрофотографиях топлива с присадками (рис. 71) [63] можно видеть взаимодействие частиц деактиватора металла с образующимися неустойчивыми продуктами окисления топлива: игольчатые частицы присадки окружают и пронизывают мелкие частицы продуктов окисления.

Сохранение первоначальных высокотемпературных свойств топлив при добавлении сополимерных диспергентов в течение длительного срока пока не установлено. Резуль-

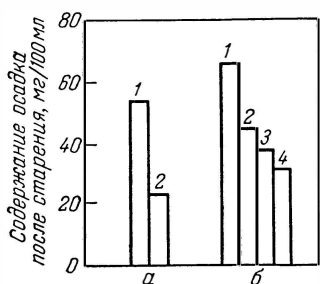


Рис. 70. Влияние присадок на изменение термической стабильности реактивных топлив при старении (оценка статическим методом ЛСАРТ, 150° С, старение 4 месяца при 50° С; данные автора и А. А. Гуреева): а — Т-1; б — Т-5; 1 — без присадок; 2 — с 0,05% ионола; 3 — с 0,02% фенол-*p*-аминофенола; 4 — с 0,05% ионола и 0,01% деактиватора металла.

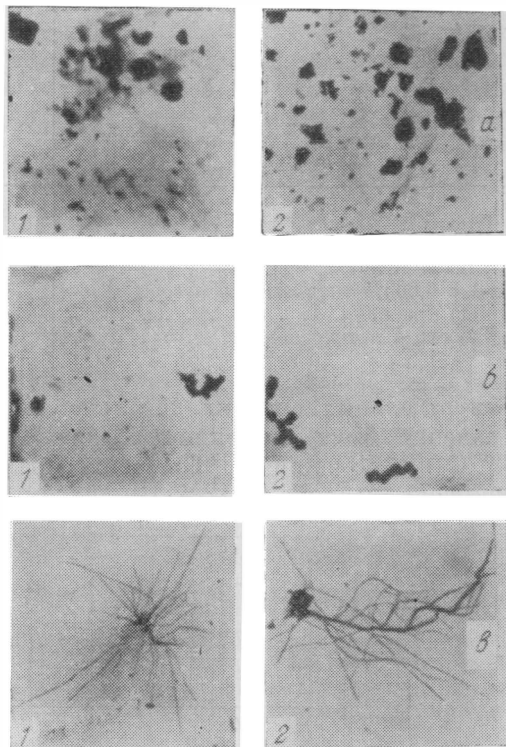


Рис. 71. Электронные микрофотографии ($\times 10\,000$) реактивных топлив с присадками после лабораторного хранения [63]:

а — топливо без присадок после старения при 45—50° С в течение 6 месяцев; 1 — ТС-1; 2 — Т-1; б — топливо с антиокислителем ФЧ-16 после старения в тех же условиях; 1 — ТС-1; 2 — Т-1; в — топливо с деактиватором металла (салицилиден-*o*-аминофенолом) и антиокислителями: 1 — ТС-1 с ионолом; 2 — ТС-1 с ФЧ-16.

таты четырехлетнего хранения положительные: высокотемпературные свойства топлива практически не изменились (табл. 60).

В зарубежных материалах, однако, отмечается [1, 2], что за год хранения с некоторыми сополимерными диспергентами, так же как и с антиокислителями, термическая стабильность топлив ухудшилась,

Таблица 60. Высокотемпературные свойства топлив с сополимерными присадками, хранившихся в складских условиях (данные автора, Е. В. Лазаревой и А. А. Кукушкина)

Топливо с 0,05% сополимерного диспергента	Термическая стабильность		
	содержание осадка (ДСАРТ, 150° С), мг/100 мл	динамический метод, стенд ЛТС, 180° С	
		продолжительность испытания до засорения фильтра, мин	перепад давления в конце испытания, мм рт. ст.
Т-1			
до хранения	2,4	> 300	21
после 4 лет хранения	1,6	> 300	18
ТС-1 с 0,003% меркаптановой серы			
до хранения	3,0	> 300	5
после 4 лет хранения	1,9	> 300	3

и в отдельных случаях довольно значительно (рис. 72). Условия хранения были постоянными; давление атмосферное, температура 38° С (или 48 ч при 100° С). Концентрация сополимеров относительно невысока — около 0,012%. По другим данным, термическая стабиль-

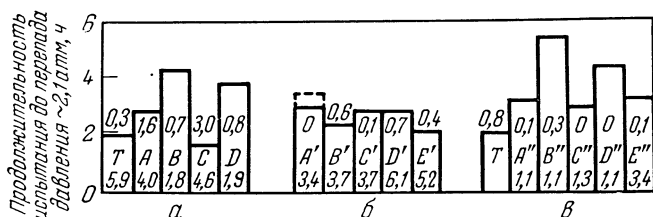


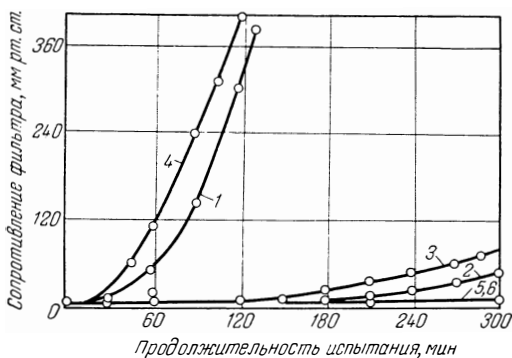
Рис. 72. Термическая стабильность топлива с некоторыми присадками после старения [1] (оценка на стенде с пятимикронным фильтром, 232° С, цифры вверху — отложения в змеевике, мг/ч; цифры внизу — отложения на фильтре, мг/ч):

а, б — после одного года старения при 43° С и 1 атм воздуха, концентрация присадок 10 мг/100 мл, А' — 80 мг/100 мл; Т — без присадок; А — с амидизированным сополимером метилметакрилата и октадецена; В — с сополимером лаурилметакрилата и метилвинилпиридина; С — с сополимером октадецена и винилового спирта; Д — с сополимером FOA-2; А' — с 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолом; В' — с 2,6-ди-*трет*-бутил-4-фенолом; С' — с фенотиазином; Д' — с ди-*втор*-бутилдуролдиамином; Е' — с фенил- α -нафтиламином; в — после 48 ч старения при 100° С и 1 атм воздуха, концентрация присадок 0,1%: Т — без присадок; А'' — с 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолом; В'' — с 2,6-ди-*трет*-бутил-4-фенолом; С'' — с дуролдиамином; Д'' — с 2(*трет*-бутил-4-метилфенолом); Е'' — с фенил- β -нафтиламином.

ность топлив с диспергентами за 12 недель хранения при 38° С снизилась на 25—60% [1, 4]. Для стабилизации топлив при хранении к ним предложено вместе с диспергентом добавлять антиокислитель. В качестве промышленного антиокислителя для этой цели можно использовать присадку AN-25 [1]. Данные по этому вопросу, как отечественные, так и зарубежные, пока недостаточны.

Вторым важным вопросом, связанным с ухудшением высокотемпературных свойств топлив при хранении, является эффективность присадок в уже хранившемся топливе. Как известно, антиокислители в состаренном топливе значительно менее эффективны, чем в свежем, что объясняется высокой скоростью инициирования цепей в разившейся реакции и быстрым расходом антиокислителей на реакцию с уже образовавшимися в топливе гидроперекислями. Поскольку диспергенты при высокотемпературной стабилизации топлив действуют не по этому механизму, а образуют защитный слой на частицах нерастворимых продуктов, степень окисления топлива при добавлении присадки не должна иметь решающего значения. Действительно, при добавлении сополимерного диспергента к топливам, утратившим первоначальную термическую стабильность, получено

Рис. 73. Действие сополимерных диспергентов в топливе, претерпевшем длительное хранение (оценка по фильтруемости на стенде ЛТС; данные автора, Е. В. Лазаревой и В. Г. Телегина): 1 — ТС-1 после 3 лет хранения без диспергента (150°С); 2 — то же с 0,05% сополимера А (150°С); 3 — то же с 0,03% сополимера А (150°С); 4 — Т-1 после 6 лет хранения без диспергента (180°С); 5 — то же с 0,05% сополимера А (180°С); 6 — то же с 0,05% сополимера Б (180°С).



столь же выразительное ее улучшение, как и при добавлении его в свежие топлива (рис. 73). Добавлением сополимера к состаренному топливу можно эффективно улучшить не только его фильтруемость, но и высокотемпературные свойства в целом (практически до уровня свежего топлива с присадкой).

Композиции присадок к топливам. Присадки в очищенных топливах

Химические изменения топлив в современных условиях их применения разнообразны, поэтому и способы химической стабилизации должны положительно влиять на несколько эксплуатационных свойств. В частности, присадки должны выполнять несколько функций. Наиболее эффективными как раз и являются такие многофункциональные присадки (табл. 61), особенно при стабилизации топлив в условиях высоких температур. Но многофункциональных присадок оказывается недостаточно, поэтому возникает необходимость в дополнительном усилении действия основных химических соединений для восполнения недостающих им свойств — добавлении *присадок*

Т а б л и ц а 61. Некоторые присадки, выполняющие
в топливах несколько функций

Присадка	Главные функции	Тип топлива, для которого рекомендуется присадка
ФЧ-16	Антиокислительная, противокоррозионная и противоизносная присадка	Бензины автомобильные; реактивные и дизельные топлива
Дисалцилиденэтилендиамин	Деактиватор металла, стабилизатор распада ТЭС, противокоррозионная присадка	Бензины авиационные и автомобильные; реактивные и дизельные топлива
Нефтяной сульфат кальция	Ингибитор коррозии, диспергент	Дизельные топлива
Полярный сополимер	Диспергент, противоизносная присадка, ингибитор высокотемпературной коррозии	Реактивные и дизельные топлива

к присадкам. При этом получают составы, качественно близкие к композициям присадок для моторных масел.

Такие композиции присадок уже имеются за рубежом [1, 48]. Рассмотренный выше материал также показывает, что при совместном действии присадок различного назначения получают наилучшие результаты.

Рекомендуемые композиции присадок к топливам следующие.

1. Антиокислитель и деактиватор металла — для дистиллятных топлив всех типов.

2. Диспергент и антиокислитель — для среднестиллятных топлив (реактивных и дизельных).

3. Диспергент и ингибитор коррозии — главным образом для сернистых среднестиллятных топлив.

4. Диспергент, деактиватор металла, антиокислитель — для среднестиллятных топлив.

5. Композиции 1, 2 и 4 в сочетании с ингибитором коррозии — для дистиллятных топлив всех типов.

Для высокотемпературной стабилизации топлив, особенно авиационных, наиболее важно подобрать композиции присадок, высокоэффективные и вместе с тем безвредные. Особенно ценны смеси присадок, дающие синергетический эффект. Результаты исследования некоторых композиций присадок, разработанных для высокотемпературной стабилизации реактивных топлив и подобранных на основе имеющегося опыта применения присадок и патентных указаний [1, 93, 101], приведены в табл. 62. Все исследованные композиции, содержащие антиокислители в сочетании с присадками другого типа, оказались эффективными.

Наибольший эффект химической стабилизации, как следует из материалов, рассмотренных в гл. 2, может быть получен при сочетании очистки топлив и дальнейшего добавления к ним присадок.

Таблица 62. Эффективность композиций присадок при высокотемпературной стабилизации топлив (данные автора и Н. И. Татаренко)

Топливо ТС-1 с 0,006% меркаптановой серы	Коррозия, г/м ² *	Содержание	
		отложенный на металле, г/м ²	осадка, %
Без присадок	7,9	8,5	0,0024
С 0,05% антиокислителя (ФЧ-16) и 0,005% ингибитора коррозии и диспергента (сульфоната кальция)	0,6	0,2	0,0023
С 0,005% антиокислителя (ФЧ-16) и 0,03% сополимерного диспергента А	0,875	0,125	0,001
С 0,01% антиокислителя бис-фенольного типа и 0,03% сополимерного диспергента А	2,0	0,2	0,0002

* При 120° С; бронза ВБ-24; 5 ч.

При очистке удаляются вредные составляющие топлива, а присадки компенсируют его недостающие свойства.

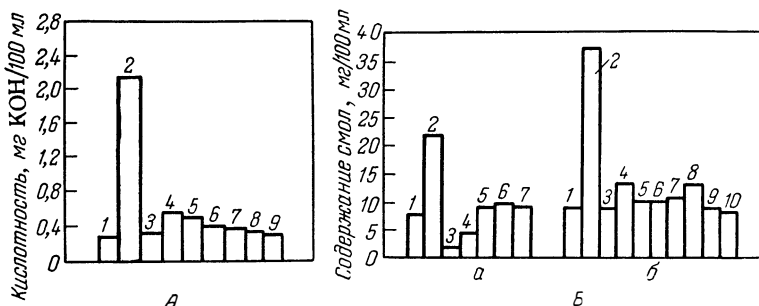


Рис. 74. Эффективность антиокислителей при стабилизации реактивного топлива гидроочистки (искусственное старение, 45—50° С, 12 месяцев; данные автора и А. А. Кукушкина, концентрация присадок 0,005—0,01 вес. %): А — снижение кислотности топлива Т-7 Сызранского НПЗ: 1 — топливо без присадки до старения; после старения: 2 — без присадки; 3 — с ФЧ-16; 4 — с антралиновой кислотой; 5 — с пиролизатом; 6 — с фенол- α -нафтиламином; 7 — с бис-фенольным антиокислителем; 8 — с двухкомпонентной присадкой (антиокислителем и ингибитором коррозии); 9 — с двухкомпонентной присадкой (антиокислителем и азотсодержащим сополимером); Б — снижение содержания потенциальных смол (топливо Т-7, 150° С): а — Новокуйбышевского НПЗ; б — Сызранского НПЗ: 1 — топливо без присадки до старения; после старения: 2 — без присадки; 3 — с фенол- γ -аминофенолом; 4 — с ФЧ-16; 5 — с ионолом; 6 — с антралиновой кислотой; 7 — с пиролизатом; 8 — с фенол- α -нафтиламином; 9 — с бис-фенолом; 10 — с двухкомпонентной присадкой (антиокислителем ФЧ-16 и ингибитором коррозии — сульфонатом кальция).

Практически это имеет значение для реактивных и дизельных топлив, поскольку основная доля их проходит гидроочистку. Использовать очищенные топлива без присадок вряд ли рационально, потому что такие топлива имеют некоторые эксплуатационные недостатки, относительно легко устраняемые соответствующими

присадками. Так, реактивное топливо Т-7 со сравнительно невысокими противоизносными свойствами, склонное к окислению и увеличению коррозионной агрессивности, можно дополнительно стабилизировать противоизносными присадками, антиокислителями или ингибиторами коррозии. Наиболее рационально применять антиокислители, поскольку они устраняют (табл. 63, рис. 74) сразу же все указанные выше недостатки [85]. На дизельные топлива гидроочистки также положительно влияют антиокислители или их смеси с ингибиторами коррозии [77] (см. рис. 57).

Таблица 63. Результаты лабораторного хранения топлива Т-7 с некоторыми антиокислительными присадками [85] (данные автора и А. А. Кукушкина) *

Топливо Т-7	Содержание фактических смол, мг/100 мл	Кислотность, мг КОН/100 мл	Термическая стабильность (метод ЛСАРТ), содержание, мг/100 мл	
			осадка	потенциальных смол
Без присадок				
до старения	2,0	0,10	2,3	6,0
после старения	1,75	1,18	6,9	8,5
С 0,005% фенил- <i>n</i> -аминофенола, после старения .	0,25	0,73	0,2	0,25
С 0,01% 2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенола, после старения	0,25	0,73	Отсутствует	1,5

* В присутствии стали и латуни, 45—50°С, 12 месяцев.

Дополнительная стабилизация присадками, по-видимому, должна иметь значение и для топлив, очищенных другими способами (адсорбционной очисткой, глубоким гидрированием и т. д.).

В определенной степени химическую стабильность очищенных топлив можно регулировать глубиной очистки, т. е. сохранением заданного количества природных ингибиторов (сернистых соединений, смолистых веществ). Выбор того или иного способа стабилизации очищенного (как, впрочем, и неочищенного) топлива должен в значительной мере определяться условиями его предполагаемого применения, технической осуществимостью и экономикой этих способов. Теоретические разработки, проверенные широкими испытаниями, и опыт, накопленный в различных странах, позволяют сформулировать некоторые общие рекомендации по стабилизации топлив, а также дополнительные способы стабилизации соответственно назначению топлива.

Так, общей рекомендацией для топлив всех типов является добавление антиокислителей и ингибиторов коррозии. В топлива, содержащие компоненты вторичных процессов переработки нефти, желательно, кроме того, вводить деактиватор металла. Топлива из сер-

нистых нефтей необходимо очищать, чтобы снизить содержание меркаптановой серы и серы в целом до установленных норм [102].

Топлива для теплонапряженных двигателей (реактивных, дизельных) необходимо очищать (гидроочисткой, адсорбционной очисткой) от соединений, дающих нерастворимые продукты, (смолистых веществ) с последующей стабилизацией антиокислителями или стабилизировать композицией присадок, содержащей диспергент. Топлива, от которых требуется наиболее высокая стабильность, должны быть очищены от неуглеводородных соединений и стабилизированы композицией присадок.

Стабилизацию моторных топлив можно осуществлять и принципиально другими методами, например защищать топлива от химических изменений, изолируя их от кислорода, как в топливной системе двигателей, так и при хранении в емкостях. Кроме того, для стабилизации можно использовать антисептические средства, добавляя их в обычные присадки [103—107].

Целям стабилизации может служить и создание защитных пленок (пассивация поверхности) при помощи поверхностно-активных или специальных материалов, например электрочаargedных (электретов). Разработка новых способов стабилизации топлив является задачей ближайшего будущего.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Nixon A., Autoxidation and antioxidants, v. II, ch. 17, Interscience publisher, New York—London, 1962, p. 693.
2. Coll C., Minor H. et al., WADC Techn. Rpt., pt. II, sept., 53 (1954).
3. Albright E., Refiner, № 2 (1937).
4. Gyath F., Dunn F., Smith A., Petrol. Div. Prepr. A.C.S. Meeting, sept., 1958.
5. Проект фирмы «Du Pont» на антиокислитель, № 22, 1960 г. New York.
6. Barringer C., Ind. Eng. Chem., 47, № 5, 1022 (1955).
7. Rampino L., Gorham M., Petrol. Proc., 10, 1146 (1956).
8. Walkers H., Kenney E., Petrol. Proc., 11, № 4, 58 (1956).
9. Жислон А., Кикере Дж., IV Международный нефтяной конгресс, т. IV, Гостоптехиздат, 1956, стр. 346.
10. Brown K., Gleim W., Urban P., Oil a. Gas J., 57, № 44, 73 (1959).
11. Нейман М. Б., в кн. «Проблемы окисления углеводородов», Изд. АН СССР, 1954, стр. 40.
12. Кнорре Д. Г., ЖФХ, 29, вып. 7, 1285 (1955).
13. Цысковский В. Н., в сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, 1955, стр. 292.
14. Эмануэль Н. М., ДАН СССР, 95, № 3, 603 (1954); Эмануэль Н. М., в сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, 1955, стр. 217.
15. Виланская Е. Д., Диссертация на соискание ученой степени доктора хим. наук, МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, 1967.
16. Yamada I., J. Chem. Soc. Japan, 39, № 11, 450 (1936).
17. Иванов И., Савинова В., Михайлова Е., ДАН СССР, 25, № 35, 41 (1939).
18. Denison G., Condit P., Ind. Eng. Chem., 36, № 2, 477 (1944).
19. Wasson I., Smith W., Ind. Eng. Chem., 45, № 1, 197 (1953).

20. Kennerly G., Patterson W., *Ind. Eng. Chem.*, 48, № 10, 1917 (1956).
21. Долгопосок Б. А., Короткина Д. С. и др., в сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, 1955, стр. 303.
22. Pedersen C., *Ind. Eng. Chem.*, 48, № 10, 1881 (1956).
23. Денисов Е. Т., *ЖФХ*, 32, вып. 1, 99 (1958).
24. Ugi N., *Autoxidation and antioxidants*, v. I, ch. IV, Interscience publisher, New York—London, 1961, p. 133.
25. Семенов Н. Н., *Усп. хим.*, 20, вып. 6, 673 (1951); 21, вып. 6, 641 (1953); 22, вып. 5, 641 (1953); О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958.
26. Эмануэль Н. М., Гагарина А. Г., *Усп. хим.*, 35, вып. 4, 619 (1966).
27. Эмануэль Н. М., *Нефтехимия*, 7, № 6, 827 (1967).
28. Иванов К. И., Вилянская Е. Д., в сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, 1955, стр. 261.
29. Ingold K., *The seventh world petroleum congress proceedings*, v. V, Mexico, 1967, p. 14.
30. Booser C., Hammond G., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3861 (1954).
31. Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М., *Усп. хим.*, 27, вып. 4, 365 (1958).
32. Кнорре Д. Г., Майзус З. К., Обухова Л. К., Эмануэль Н. М., *Усп. хим.*, 26, вып. 4, 416 (1957).
33. Mardless M., *The science of petroleum*, ch. IV, London, 1938.
34. Moureu C., Dufraisse C., *C. r.*, 174, 258 (1922); 176, 797 (1923).
35. Brooks B., *Ind. Eng. Chem.*, 18, № 11, 1198 (1926).
36. Денисов Е. Т., Харитонов В. В., *ЖФХ*, 38, № 3, 639 (1964).
37. Карпухина Г. В., Майзус З. К., Эмануэль Н. М., *Нефтехимия*, 5, № 3, 394 (1965).
38. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К., Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, Изд. «Наука», 1965.
39. Уотерс У., Механизм окисления органических соединений, Изд. «Мир», 1966.
40. Rosenwald R., Hoatson I., *Ind. Eng. Chem.*, 41, № 5, 914 (1949).
41. Нэш А., Хоуэс Д., Принципы производства и применения моторных топлив, т. II, ГОНТИ, 1938.
42. Саблина З. А., Гуреев А. А., Присадки к моторным топливам, Гостоптехиздат, 1959.
43. Саблина З. А., в кн. «Моторные, реактивные и ракетные топлива», Гостоптехиздат, 1962, стр. 295.
44. Реутов О. А., Теоретические проблемы органической химии, Изд. МГУ, 1956.
45. Рожков И. В., в кн. «Моторные, реактивные и ракетные топлива», Гостоптехиздат, 1962, стр. 352.
46. Саблина З. А., Гуреев А. А., Энглин Б. А., *Нефт. хоз.*, № 9, 74 (1954).
47. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., *Химия и технология топлив и масел*, № 2, 57 (1957).
48. Ahe W., Linnard R., *The seventh world petroleum congress proceedings*, Mexico, 1967, symp. 28.
49. Исагулянц В. И., *Хим. пром.*, № 2, 20 (1958).
50. Саблина З. А., Рожков И. В. и др., *Химия и технология топлив и масел*, № 6, 58 (1957).
51. Саблина З. А., Гуреев А. А., Рудковский Д. М., Ремиз Е. К., ННТ, Сер. «Нефтепереработка», вып. 1, изд. ЦНИИТЭнефть, 1957, стр. 18.
52. Гуреев А. А., Саблина З. А. и др., *Химия и технология топлив и масел*, № 12, 55 (1962).

53. Cabal A., Petrol. Proc., 9, 1044 (1954).
54. Вольф М. Б., Химическая стабилизация моторных и реактивных топлив, Изд. «Химия», 1970.
55. Mesborian R., Tobolsky A., Autoxidation and antioxidants, v. 1, ch. 3, Interscience publisher, New-York — London, 1961.
56. Третьяков П. П., Нефт. хоз., № 10—11, 33 (1939).
57. Downing F., Clarkson R., Pedersen C., Oil a. Gas J., 38, № 11, 97 (1939).
58. Саблина З. А., Гуреев А. А., Нефт. хоз., № 10, 71 (1955).
59. Pedersen C., Ind. Eng. Chem., 41, № 5, 924 (1949).
60. Watson R., Tom Th., Ind. Eng. Chem., 41, № 5, 918 (1949).
61. Sabina I., Nat. Petrol. News, T. S., 38, № 10, 161 (1946).
62. Саблина З. А., Гуреев А. А., ННТ, Сер. «Нефтепереработка», вып. 4, 13 (1955).
63. Саблина З. А., Леонтьев Б. А., Сазонов А. Е., Азерб. нефт. хоз., № 9, 35 (1962).
64. Рубинштейн И. А., Соболев Е. П., Данилова Т. А., Энглин Б. А., в сб. «Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах», т. VIII, Изд. «Высшая школа», 1967, стр. 492.
65. Свойства реактивных топлив, получаемых из сернистых нефтей, под ред. К. Н. Плетнева, изд. ЦНИИТЭнефтехим, 1967.
66. Nixon A., Minor H., Ind. Eng. Chem., 48, № 10, 1909 (1956).
67. Thompson I., Oil a. Gas J., 53, № 5, 123; № 7, 175; № 8, 125; № 9, 154 (1954).
68. Dogdson D., Petroleum, 21, № 4, 119 (1958).
69. Чуршукوف Е. С., Саблина З. А., Шехтер Ю. Н., Энглин Б. А., в сб. «Производство жидких и консистентных защитных смазок на Московском заводе «Нефтегаз», изд. ИТЭИнефтегаз, 1962, стр. 89.
70. Саблина З. А., Чуршукوف Е. С. и др., в сб. «Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах», под ред. Р. Д. Оболенцева, т. VIII, изд. «Высшая школа», 1967, стр. 604.
71. Лосиков Б. В., Александрова Л. А., Березина Р. М., в сб. «Ингибиторированные масла и топлива», изд. ЦНИИТЭнефтегаз, 1964.
72. Лосиков Б. В., Трактовенко И. А., Химия и технология топлив и масел, № 1, 63 (1967).
73. Калашников В. П., Шехтер Ю. Н., Дунаев В. В., Дольберг А. Л., в сб. «Производство жидких и консистентных защитных смазок на Московском заводе «Нефтегаз», изд. ИТЭИнефтегаз, 1962, стр. 18.
74. Рожков И. В., Чуршукوف Е. С., Энглин Б. А., Саблина З. А., Химия и технология топлив и масел, № 2, 60 (1962).
75. Фертман Е. В., Шехтер Ю. Н. и др., в сб. «Ингибиторные нефтяные покрытия», Московский Дом научно-технической пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, стр. 131.
76. Wehner E., SAE J., 72, № 10, 54 (1964).
77. Березина Р. М., Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук, под руководством проф. Б. И. Лосикова, МИНХ и ГП, 1968.
78. Ребиндер П. А., Коллоид. ж., 20, № 5, 527 (1958).
79. Johnson I., Chinatella A., Carchart H., Ind. Eng. Chem., 47, № 6, 1226 (1955).
80. Kirchner I., Osterhout D., Schwindeman W., Oil a. Gas J., 54, № 40, 125; № 42, 159; № 43, 149; № 44, 121 (1956).
81. Biswell C., Catlin W., Troming I., Robbins C., Ind. Eng. Chem., 47, № 8, 1998 (1955).
82. Bender R., Bertollette W., Tuel Oil a. Oil Heat, 14, № 3, 63 (1955).
83. Dimpfl L., Goodrich I., Stauner R., Ind. Eng. Chem., 48, № 10, 1885 (1956).
84. Nelson F., Osterhout D., Schwindeman W., Ind. Eng. Chem., 48, № 10, 1892 (1956).
85. Саблина З. А., Кукушкин А. А., Нефтепереработка и нефтехимия, № 9, 44 (1971).

86. Willis R., Ballard E., Oil a. Gas J., 53, № 44, 110 (1955).
87. Johnson C., Fink D., Nixon A., Ind. Eng. Chem., 46, № 10, 2166 (1954).
88. SAE J., 63, № 12, 39 (1955).
89. Саблина З. А., Гуреев А. А., Химия и технология топлив и масел, № 9, 63 (1957).
90. Зарубежные топлива, масла и присадки, под ред. И. В. Рожкова и Б. В. Лосикова, Изд. «Химия», 1971.
91. Мазитова Ф. Н., Паушкин Я. М., Химия и технология топлив и масел, № 11, 10 (1958).
92. Исагулянц В. И., Гусев В. К. и др., Нефтепереработка и нефтехимия, № 3, 11 (1967).
93. Де Грей Р., Киллиан Л., пат. США, 3138000, 21/II 1961 г.
94. Кулпев А. М., Мамедов Ф. М., Мусаева Н. Ф., Азерб. хим. журн., № 5, 63 (1962).
95. Большаков Г. Ф., Брук Б. А., Рачинский Ф. О., Химия и технология топлив и масел, № 3, 52 (1966).
96. Метфессель С., Тонкие пленки, их изготовление и измерение, Госэнергоиздат, 1963.
97. Грязнов А. П., Рожков И. В., Химия и технология топлив и масел, № 4, 57 (1964).
98. Нефтепродукты. Справочник, под ред. Б. В. Лосикова, Изд. «Химия», 1966, стр. 276.
99. Саблина З. А., Рожков И. В., в кн. «Моторные, реактивные и ракетные топлива», изд. 4-е, Гостоптехиздат, 1962, стр. 549.
100. Борисова В. И., Соболев Е. П. и др., в сб. «Свойства реактивных топлив, получаемых из сернистых нефтей», под ред. К. Н. Плетнева, изд. ЦНИИТЭнефтехим, 1967, стр. 25.
101. Пат. США, 3068083, 11/XII 1962 г.
102. Masaja Ishii World Petroleum, 39, № 9, 26 (1968).
103. Паушкин Я. М., Работнова И. Л. и др., Химия и технология топлив и масел, № 4, 51 (1968).
104. Allen F., J. Inst. Petrol., 31, № 253, 9 (1945).
105. Stomont D., Oil a. Gas J., 60, № 38, 133 (1962).
106. Oil a. Gas J., 60, № 41, 33 (1962).
107. Burk F., The Review, 13, № 3, 20 (1963).
108. Зильберман А. Г., Нефтепереработка и нефтехимия, вып. 2, 1 (1970).
109. Вольф М. Б., Назарова Л. Ю., Нефтепереработка и нефтехимия, вып. 4, 4 (1970).
110. Vere R., SAE Preprints, № 667, 1 (1969).

*Методы определения химического состава
и химической стабильности
моторных топлив*

Глава 4

**МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
МОТОРНЫХ ТОПЛИВ**

Товарные углеводородные топлива представляют собой, как показано в главе 1, сложную смесь углеводородов различного строения и содержат кроме них небольшие количества кислородных, сернистых, азотистых соединений, смолистых веществ, а также микроэлементов. Определение химического состава топлив является поэтому сложной задачей, которая решается при помощи различных химических, физико-химических и физических методов. За последние 10—12 лет в технике анализа химического состава нефтяных фракций произошел резкий скачок — точные приборы, особенно для спектрального и хроматографического анализов, получают массовое распространение; это резко повышает темпы исследований, сокращает сроки анализов и расширяет их возможности, вследствие чего состояние информации о химическом составе топлив качественно изменяется.

Подробное критическое описание различных методов исследования индивидуального состава, а также группового углеводородного состава топлив и методов определения углеводородных соединений можно найти в изданиях, посвященных этому вопросу [1—11]. Ниже рассматриваются только основные, наиболее доступные методы, применяемые для определения группового углеводородного состава топлив и количества углеводородных соединений.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУПП УГЛЕВОДОРОДОВ
В ТОПЛИВАХ**

Групповой углеводородный состав можно с наибольшей точностью определить для бензинов, особенно прямой перегонки. При усложнении состава топлива и увеличении молекулярного веса входящих в него углеводородов точность анализа любым методом значительно снижается. Уже в керосинах, и особенно в дизельных топливах, содержание групп углеводородов оценивается очень

приближенно. Поэтому для таких топлив углеводородный состав характеризуется не только содержанием узких групп углеводородов, но и относительным содержанием отдельных структурных элементов углеводородных молекул — ароматических и нафтеновых колец, парафиновых цепей. Спектральные методы анализа позволяют дополнительно установить наличие и относительное содержание различных звеньев молекул — ароматических колец, углеводородных связей того или иного типа, функциональных групп в углеводородных соединениях и т. д. Основные методы определения групп углеводородов являются общими для топлив всех типов.

Химические методы определения групп углеводородов

Эти методы основаны на различной реакционной способности углеводородов отдельных групп. Наиболее склонны к химическим реакциям непредельные углеводороды, затем ароматические. К некоторым реакциям в обычных условиях способны изопарафиновые и наименее химически активны нафтеновые и нормальные парафиновые углеводороды. Однако и для этих, обычно инертных углеводородов найдены специфические реакции, позволяющие избирательно определять их в смеси с другими углеводородами.

Определение непредельных углеводородов

Для анализа используют различные химические реакции непредельных углеводородов по двойной связи: с водородом, кислородом, галоидами, роданистыми солями, серной кислотой и т. д. Имеются методы, позволяющие избирательно отделить непредельные углеводороды от других углеводородов топлив или даже выделить их в относительно чистом виде (реакции с полухлористой серой, серной кислотой, уксуснокислой ртутью). Другие методы дают возможность определить содержание непредельных углеводородов непосредственно в топливе (определение иодных, бромных, водородных, родановых и других чисел).

Содержание непредельных углеводородов непосредственно в топливе чаще всего определяют по хорошо известным методам и о д н ы х и б р о м н ы х ч и с л [1, 7, 8, 12, 13].

Эти методы основаны на определении количества галоида, присоединившегося по месту двойной связи к непредельным углеводородам топлива. Иодное или бромное число выражают в граммах присоединившегося галоида (на 100 г топлива). При этом предполагается, что весь галоид присоединяется по месту двойной связи и средний молекулярный вес непредельных углеводородов тождествен молекулярному весу топлива, что справедливо только для узких фракций углеводородов.

Условия определения иодных и бромных чисел топлив должны быть такими, чтобы свести до минимума (если не совершенно исключить) реакции замещения, но обеспечить полное насыщение двойных связей. Имеются методы, в которых учитывают реакции замещения, определяя количество образовавшейся галоидоводородной кислоты. Непредельность топлива устанавливают вычитанием коли-

чества галоида, соответствующего выделившейся галоидоводородной кислоте, из общего количества израсходованного галоида. Но и эти методы дают ошибки, поскольку галоидоводородная кислота может образоваться не только по реакции замещения, но и, например, при отщеплении бромистоводородной кислоты от неустойчивых бромидов.

Указанные обстоятельства служат причиной существования очень большого количества методов определения иодного и бромного чисел.

Главными факторами, влияющими на результат анализа, являются температура реакции, ее продолжительность, свет и избыток галоида. По всем методам анализ ведут при температуре не выше комнатной, в темноте. В таких условиях иод и бром реагируют с непредельными углеводородами сравнительно медленно, поэтому их вводят в реакцию в различных растворителях, свойства которых имеют большое значение для полноты реакции.

Для легких топлив с небольшим (до 10%) содержанием непредельных углеводородов (например, для авиационных бензинов) хорошие результаты дают практически все наиболее распространенные методы (Маргошеса, Гюбля, Кауфмана, Гануса и др.). Для топлив с большим содержанием непредельных углеводородов метод необходимо выбирать более тщательно. Еще большую осторожность следует соблюдать при оценке по иодному и бромному числам непредельности более высокомолекулярных топлив (например, дизельных), так как реакции замещения в этом случае играют значительную роль.

Отечественными стандартами для анализа топлив всех типов рекомендован видоизмененный метод Маргошеса (ГОСТ 2070—55) [13]. Для исследовательских целей применяют также бромид-броматный метод Фрэнсиса, методы Мак-Илинея, Кауфмана и др. [1, 12—16].

Согласно зарубежным стандартам (например, США), для характеристики содержания непредельных углеводородов служит главным образом бромное число, которое определяют бромид-броматным методом (при помощи электрометрического титрования) [12]. При определении содержания непредельных углеводородов по иодному или бромному числу на их счет относят ошибки от реакции с галоидами неуглеводородных соединений топлив, поскольку смолистые вещества, например, имеют сравнительно высокие значения иодного числа.

Разнообразные методы определения непредельных углеводородов через реакции присоединения иных атомов или групп (ртутные или родановые числа [17]) преимуществ перед основными не имеют.

Содержание непредельных углеводородов с одновременным их удалением из топлива определяют при помощи некоторых реагентов. При этом можно с большей или меньшей полнотой разделять эти углеводороды.

Реакция с полухлористой серой. При строгом выполнении условий реакции непредельные углеводороды удаляются полностью, а другие углеводороды бензина не затрагиваются [9, 18]. Реакция непредельных углеводородов с полухлористой серой осуществляется в приборе, позволяющем также отгонять оставшийся

бензин с водяным паром [9]. По объему оставшегося бензина определяют количество прореагировавших непредельных углеводородов.

Реакция с бромом. В определенных условиях можно количественно перевести непредельные углеводороды (бензина) в дибромиды, не затрагивая углеводородов других групп [1, 2, 7]. Реакцию проводят при -20°C , в темноте. По количеству оставшегося топлива судят о содержании непредельных углеводородов, топливо используют для дальнейшего анализа. По свойствам полученных дибромидов устанавливают строение непредельных углеводородов; разложением дибромидов можно выделить непредельные углеводороды для исследования.

Для большей точности реакций как с полухлористой серой, так и с бромом необходимо предварительно разделить бензин на узкие фракции. При этом удается почти полностью отделить непредельные углеводороды (остаток их в топливе составляет 0,2—1,5%).

Реакция с уксуснокислой ртутью. Непредельные углеводороды образуют продукты присоединения с уксуснокислой ртутью в растворителе (например, метаноле), которые можно отделить от углеводородов бензина [2, 19].

Эта реакция осуществляется при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 1 ч. Такой метод с некоторыми изменениями был применен нами для выделения непредельных углеводородов из керосинов, содержащих компоненты крекинга. Соотношение реагентов выбрано такое же, как для бензинов, продолжительность перемешивания увеличена до 1,5 ч.

Полученные продукты присоединения непредельных углеводородов отделили от углеводородов топлива вакуумной перегонкой или перколяцией. В последнем случае продукты, поглощенные адсорбентом, разлагали соляной кислотой *in situ* и с адсорбента вытесняли уже непредельные углеводороды или продукты присоединения вытесняли предварительно и их разложение проводили вне адсорбента. Выделенные непредельные углеводороды перегоняли в вакууме.

С уксуснокислой ртутью реагируют не все непредельные углеводороды топлив, поэтому метод нельзя использовать для количественного их определения, а можно только для выделения реагирующих непредельных углеводородов в чистом виде в целях их исследования. Так были выделены нормальные олефины C_6 — C_{10} 97—99% -ной чистоты из смеси их с нормальными парафиновыми и ароматическими углеводородами [20].

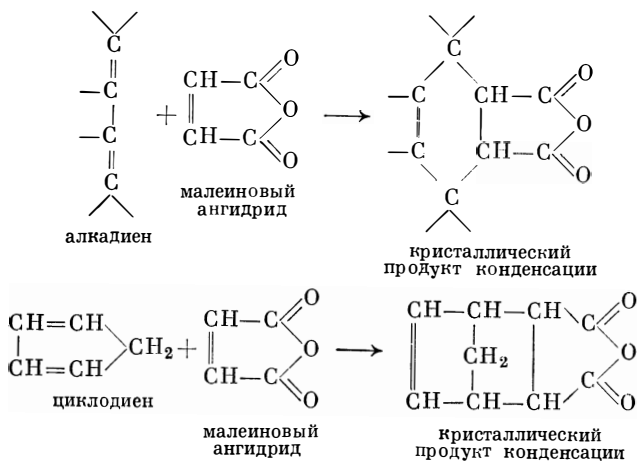
Реакция с водородом (гидрирование). Непредельные углеводороды присоединяют водород значительно легче, чем ароматические, и в определенных условиях их можно количественно перевести в предельные, не затрагивая ароматических.

Реакция протекает над платиной, палладием, никелем или молибденовыми катализаторами. В первом случае температура реакции невысока — от комнатной до 150°C и давление — от нормального до 100 *атм*. При использовании молибденовых катализаторов гидрирования (например, алюмокобальтмолибденового) температура реакции должна быть 300°C и давление ~ 100 *атм*. Недостатком платиновых, палладиевых и никелевых катализаторов является их чувствительность к ядам, например сернистым соединениям топлива. Молибденовые катализаторы сероустойчивы, не требуют частого возобновления и находят применение в качестве промышленных катализаторов гидрирования. Гидрирование в целях анализа осуществляют в автоклавах [1, 7].

Метод гидрирования используется для удаления непредельных углеводородов, для установления их структуры, а также при аналитическом определении количества непредельных углеводородов в топливе через водородное число [7].

Кроме непредельных углеводородов с водородом взаимодействуют сернистые и кислородсодержащие соединения топлив, что следует иметь в виду при гидрировании. При высокой концентрации в исследуемом топливе непредельных соединений, особенно высоконепредельных (например, диеновых), гидрирование проводят в две ступени — сначала над никелевым катализатором, а затем над молибденовым. В первой ступени гидрируются наиболее активные соединения, а во второй полностью завершается гидрирование остальных непредельных углеводородов.

Реакция с малеиновым ангидридом. Диеновые углеводороды (алкадиены и циклодиены) с сопряженными двойными связями могут быть количественно отделены от других углеводородов конденсацией с малеиновым ангидридом [22—25]. Реакция протекает по уравнению



При значительной концентрации диенов реакция протекает на холоду (иногда требуется охлаждение льдом); циклодиены реагируют легче алкадиенов. По температуре плавления выделившихся продуктов конденсации можно идентифицировать исходные диены [1, 22].

В топливах концентрация диеновых углеводородов очень невелика, поэтому для полного их отделения реакцию проводят при нагревании реакционной смеси на водяной бане. Циклодиены топлив и в малой концентрации, как правило, реагируют на холоду. Содержание диеновых углеводородов в топливе может быть выражено диеновым или малеиновым числом аналогично одному числу. Для количественного определения диенов пользуются методикой, описанной в работах [26, 27] *, и специальными приспособлениями.

* Для анализа бензинов следует брать 3 мл топлива и 0,1—0,15 г возогнанного малеинового ангидрида.

С малеиновым анидридом могут реагировать и некоторые продукты окисления углеводородов, например спирты, а также непредельные углеводороды с одной двойной связью, имеющие третичный атом углерода [1], что следует иметь в виду при оценке количества диеновых углеводородов при помощи этого реагента.

Определение и отделение ароматических углеводородов

Реакция с серной кислотой. С серной кислотой в первую очередь реагируют непредельные углеводороды топлив, а затем ароматические, поэтому углеводороды этих двух групп определяют совместно. Существуют и методы отдельного определения непредельных и ароматических углеводородов при помощи серной кислоты [1, 2].

По этим методам топливо сначала обрабатывают 2 объемн. ч. 70—80%-ной кислоты для удаления непредельных углеводородов и затем для удаления ароматических углеводородов — 3 объемн. ч. более концентрированной кислоты (примерно 100%-ной) или смесью серной кислоты и фосфорного ангидрида. Однако практически невозможно при любых соотношениях топлива и кислоты и любой ее концентрации селективно отделить непредельные углеводороды из топлив, так как слабой кислотой извлекаются не все непредельные углеводороды, а с более концентрированной взаимодействуют ароматические. Вследствие этого распространение получили только методы совместного удаления всех наиболее реакционноспособных составляющих топлива обработкой его концентрированной серной кислотой.

Для суммарного удаления непредельных и ароматических углеводородов (сульфирование топлива) применяют 98,5—99%-ную серную кислоту. Объемное соотношение кислоты и топлива составляет 3 : 1, что обеспечивает достаточную концентрацию кислоты к концу реакции (при сульфировании углеводородов выделяется вода, разбавляющая первоначально взятую кислоту). Указанные условия наиболее удобны, так как при этом из топлива практически полностью удаляются непредельные и ароматические углеводороды, в наименьшей степени реагируют углеводороды других групп и не получают значительного развития вторичные превращения продуктов сульфирования. Ароматические углеводороды при этом образуют главным образом моносulьфокислоты, растворимые в серной кислоте.

Реакции непредельных углеводородов сложнее: это образование сернокислых эфиров, sulьфокислот, спиртов, полимеров, а также продуктов совместно протекающих реакций гидро- и дегидрополимеризации [1, 2, 6, 7]. Основная часть продуктов реакции сульфирования топлив растворима в серной кислоте, но полимеры (и некоторые sulьфокислоты) переходят в топливный слой. Такие продукты можно отделить от топлива его вторичной перегонкой, однако это удлинит анализ и приводит к дополнительным ошибкам. Поэтому для сокращения вторичных реакций, приводящих к полимеризации, кроме применения кислоты высокой концентрации строго соблюдают температуру сульфирования, не допуская разогрева смеси, для чего sulьфаторы охлаждают водой или льдом.

Суммарное количество sulьфируемых углеводородов рассчитывают по изменению объема или массы топлива после сульфирования. Полученный результат, строго говоря, не является количеством ароматических и непредельных углеводородов в топливе, так как включает и другие соединения — неуглеводородные вещества топлива, некоторые предельные углеводороды, например сильно разветвленные парафиновые (способные растворяться в продуктах

реакции), — т. е. все сульфлируемые соединения топлива, но с этой неточностью приходится мириться.

Топлива сульфлируют в делительных воронках (стандартный метод [13]) или, если рассчитывают объемное содержание сульфлируемых углеводородов, в градуированных сульфляторах различного устройства. По зарубежным стандартным методам [15], удаление из топлив ароматических и непредельных углеводородов и установление их суммарного содержания осуществляют, обрабатывая их смесью серной кислоты и фосфорного ангидрида в сульфляторе при охлаждении льдом. Смесь встряхивают на качалке в течение 10 мин, затем центрифугируют повторно до получения постоянного объема топлива и рассчитывают содержание ароматических и непредельных углеводородов в топливе по изменению его объема. Точность всех методов сульфлирования относительно высокая: расхождение между результатами двух параллельных определений составляет 0,6—2%.

Ароматические углеводороды, отделенные в виде сульфокислот, могут быть выделены разложением последних перегонкой с перегретым водяным паром при 150—170° С [4]. Разложение сульфокислот используют для идентификации ароматических углеводородов топлив. Предельные углеводороды топлива, оставшиеся после сульфлирования, перед дальнейшим анализом промывают для удаления следов кислоты и высушивают.

Обработка серной кислотой является единственным широко распространенным химическим методом определения ароматических углеводородов в топливах.

Реакция с пикриновой кислотой. Ароматические углеводороды ряда нафталина сравнительно легко образуют с пикриновой кислотой кристаллические комплексные соединения — пикраты [1, 5, 7], которые на холоду практически нерастворимы в топливе и могут быть отделены фильтрацией. Сама пикриновая кислота также кристаллическое вещество, но по внешнему виду отличается от продуктов реакции.

Взаимодействие пикриновой кислоты с полиароматическими углеводородами топлив осуществляют на кипящей водяной бане в колбе с обратным холодильником. Пикриновую кислоту добавляют в чистом виде непосредственно в топливо * порциями, начиная с 1% [1]. После полного растворения ее в топливе при температуре опыта реакционную смесь медленно охлаждают при помешивании и выделившиеся пикраты отфильтровывают под вакуумом. Фильтрат повторно обрабатывают новой порцией пикриновой кислоты до тех пор, пока при охлаждении реакционной смеси не начнет выпадать чистая пикриновая кислота. Пикраты, выделенные во всех ступенях обработки, соединяют, высушивают на воздухе и взвешивают для установления количества ароматических углеводородов.

От примесей пикриновой кислоты пикраты можно освободить, растворяя их в эфире, в котором пикриновая кислота нерастворима; полученные после отгонки эфира пикраты перекристаллизуют из этилового спирта и идентифицируют по температурам плавления, устанавливая наличие ароматических углеводородов в данной узкой фракции [28].

Пикратный метод определения полиароматических углеводородов до последнего времени применяется неоправданно редко, хотя содержание таких углеводородов, например, в реактивных топливах является важной эксплуатационной характеристикой.

* Желательно обрабатывать узкие фракции.

Из других химических методов идентификации ароматических углеводородов (бензина) следует отметить окисление алкилароматических углеводородов в умеренных условиях водным раствором перманганата калия с последующим определением строения полученных кислот (по температурам плавления) [7]. Так, бензойная кислота (темп. пл. 121—122° С) указывает на наличие в бензине этилбензола, фталевая (темп. пл. 231° С) — *o*-ксилола, изофталева (темп. пл. 231° С) — *m*-ксилола, а терефталева (сублимация без плавления) — *n*-ксилола.

Ароматические углеводороды должны быть предварительно выделены из смеси с другими (например, адсорбентом) и разогнаны на узкие фракции [7]. Недостатком метода является длительность анализа (выдерживание в течение 20 ч).

Определение парафино-нафтеновых углеводородов

Химические реакции, предложенные для определения изопарафиновых углеводородов с третичным атомом углерода и нафтеновых в смеси с другими предельными углеводородами (нормального строения и с четвертичным атомом углерода), сравнительно легко осуществимы, но недостаточно избирательны. К ним относятся реакции с хлорсульфоновой кислотой, дымящей серной кислотой [1, 2, 7] и с пятихлористой сурьмой.

Различными исследователями показано, что в ряде случаев при использовании этих реагентов в реакцию вступают углеводороды других групп или реакция определения проходит не количественно. Поэтому вряд ли целесообразно рекомендовать при анализе топлив выделение изопарафинов таким путем. Более удобно определять нормальные парафиновые углеводороды и далее шестичленные нафтеновые, а также изопарафиновые совместно с нафтеновыми, что и рассмотрено ниже.

Определение и отделение нормальных парафиновых углеводородов реакцией с карбамидом*. Установлено, что углеводороды нормального строения и их производные способны образовывать с карбамидом кристаллические продукты — соединения включения (клатраты), тогда как углеводороды других групп (изопарафиновые, нафтеновые, ароматические) таких соединений не дают [29, 30]. Клатраты образуются внедрением молекул углеводорода в полости кристаллической решетки карбамида; при этом включаемое вещество по пространственной конфигурации должно соответствовать полости. Клатраты с карбамидом имеют в плане гексагональную структуру с каналом в центре, диаметром канала определяются размеры молекул, способных к вклю-

* Реакцию с карбамидом, а также с тиокарбамидом можно отнести к физико-химическим методам.

чению. Этому соответствуют углеводороды нормального строения, с молекулами, имеющими линейную вытянутую форму, в отличие от разветвленных и циклических углеводородов, поперечный размер молекул которых может быть в несколько раз бóльшим.

От длины цепи включаемого вещества зависит молярное соотношение его с карбамидом, так как в канале решетки карбамида помещается несколько молекул углеводорода. Легче образуют соединения включения высокомолекулярные углеводороды, поскольку при этом более полно используется длина канала (между концами молекул должно сохраниться нормальное межмолекулярное расстояние, а следовательно, от размера молекул зависит число промежутков); низкомолекулярные углеводороды нормального строения (менее C_6) совсем не образуют соединений включения с карбамидом.

Нафтеновые и ароматические углеводороды, имеющие длинную боковую цепь нормального строения, способны образовывать соединения включения с карбамидом с разной скоростью, поэтому, варьируя условия реакции (температуру, количество карбамида и растворителя), можно фракционировать углеводороды.

Связь между включенной молекулой и включающей решеткой чисто пространственная, и соединения включения легко распадаются [30] при комнатной температуре (легкие углеводороды) или при нагревании до температуры плавления (высокомолекулярные углеводороды).

Количество карбамида для аналитических целей рассчитывают по среднему молекулярному весу и составу соединений включения, известному для индивидуальных нормальных парафинов (табл. 64).

Карбамид добавляют в виде насыщенного раствора в метаноле или в виде порошка (тогда метанол вводится в качестве активатора); можно применять и другие растворители — этиловый спирт, метил-изобутилкетон и д. т. [29, 31, 32]. Осаждение нормальных углеводородов при необходимости проводят в несколько ступеней. Реакция лучше протекает при 25—35° С. Выделившиеся аддукты углеводородов с карбамидом отфильтровывают, промывают и разлагают горячей (70° С) водой для выделения углеводородов. Углеводороды можно затем экстрагировать эфиром и после его отгонки получить в чистом виде [31]. Кристаллические соединения с карбамидом образуют и неопределенные углеводороды нормального строения —

Т а б л и ц а 64. Характеристика соединений включения с карбамидом * индивидуальных нормальных парафиновых углеводородов [7, 30]

Углеводород	Молекулярный вес углеводорода	Содержание карбамида в соединении включения, моль/моль
Гептан	100	6,1
Октан	114	7,2
Нонан	128	7,7
Декан	142	8,3
Ундекан	156	8,7
Додекан	170	9,7
Цетан	226	12,4

* Температура плавления карбамида 132° С, мол. вес 60 [28].

нормальные олефины и диены, что используют для анализа их смесей с другими углеводородами [33]. В этом случае реакцию ведут при 0° С, а для выделения диенов — с двойным избытком карбамида.

Углеводороды бензина в отличие от вышекипящих фракций образуют с карбамидом малоустойчивые соединения включения, что затрудняет их отделение. Для количественного определения нормальных парафинов в бензине предложен поэтому метод, основанный на измерении температуры верхнего предела комплексообразования [34]. Исследуемый бензин разгоняют на узкие фракции, соответствующие содержанию только одного нормального парафина: н. к. — 85° С, 85—115° С, 115—135° С, 135—165° С и 165—180° С. Для каждой такой фракции устанавливают максимальную температуру комплексообразования, по которой при помощи номограммы рассчитывают содержание нормального парафина, считая остальные углеводороды вторым компонентом бинарной смеси.

Температуру комплексообразования устанавливают в приборе, аналогичном применяемому для определения молекулярного веса криоскопическим методом, при этом смесь исследуемой фракции и карбамида сначала нагревают выше предполагаемой температуры и при охлаждении отмечают температуру комплексообразования в момент небольшого самопроизвольного ее возрастания. Метод имеет высокую точность, относительная ошибка +1%.

Значения температуры верхнего предела комплексообразования нормальных парафинов $C_6—C_{10}$ в чистом виде отличаются на одну и ту же величину и составляют (в °С):

<i>n</i> -Гексан	28,0
<i>n</i> -Гептан	38,0
<i>n</i> -Октан	48,0
<i>n</i> -Нонан	58,0
<i>n</i> -Декан	68,0

При концентрации во фракции 30% — соответственно 0; 10; 20; 30 и 40° С.

О п р е д е л е н и е ш е с т и ч л е н н ы х н а ф т е н о в ы х углеводородов каталитической дегидрогенизацией. Шестичленные нафтеновые углеводороды выделяют водород и количественно превращаются в ароматические при нагревании до 270—300° С над некоторыми катализаторами (платиной, палладием) [35]. При более низких температурах (180—200° С) реакция идет в обратном направлении. В этих условиях нафтены ряда циклопентана, равно как и другие углеводороды топлив, не изменяются. По количеству выделившегося при дегидрогенизации водорода, а также вновь образовавшихся ароматических углеводородов можно рассчитать содержание в топливе гексаметиленовых углеводородов, а по строению полученных ароматических — установить структуру исходных нафтен.

Водород отделяется в одну стадию без промежуточного образования циклогексенов. Из гомологов циклогексана дегидрогениза-

цию не претерпевают только имеющие четвертичный атом углерода (гем-замещенные). Реакция дегидрогенизации протекает очень медленно — 2—3 мл готового продукта в 1 ч, но ускорять ее повышением температуры нельзя из-за развития побочных реакций углеводородов других групп.

Дегидрогенизации до ароматических углеводородов подвержены и конденсированные шестичленные нафтенны ряда декалина, однако реакция в этом случае протекает значительно труднее и сопровождается отщеплением алкильных групп. Поэтому метод рекомендуется только для бензиновых фракций. При некоторых условиях дегидрогенизации до ароматических углеводородов подвергаются и пентаметиленовые (алкилированные) углеводороды.

При тщательном соблюдении всех условий дегидрогенизации и надлежащем приготовлении катализатора [7] реакция шестичленных нафтеннов протекает избирательно и количественно [135]. Обычно катализатор пропускают через трубку повторно до получения его неизменяемых характеристик (показатель преломления, плотность).

Существуют и другие методы дегидрирования нафтеннов (с применением серы, селена и т. д.) [1], но они не имеют преимуществ перед описанным методом каталитической дегидрогенизации.

Определение и отделение нафтенновых и изопарафиновых углеводородов реакцией с тиокарбамидом. Для количественного выделения нафтенновых и изопарафиновых углеводородов из топливных фракций успешно используют экстракционную кристаллизацию с тиокарбамидом (тиомочевинной).

Тиокарбамид способен к образованию соединений включения того же типа, что и карбамид, но с веществами другого строения. Кристаллическая решетка тиокарбамида аналогична решетке карбамида, но имеет каналы большего размера, поэтому соединения включения образуются избирательно с углеводородами разветвленного строения и нафтенновыми, поскольку внедрение в решетку неразветвленных линейных цепочек энергетически невыгодно из-за остающихся пустот. В случае тиокарбамида отмечается «эффект вовлечения», когда вещество, само по себе неспособное к образованию соединений включения, может образовывать их в присутствии другого вещества («буксира») [30].

Реакцию с тиокарбамидом осуществляют аналогично тому, как описано для карбамида. В этом случае в виде кристаллических продуктов выделяются изопарафиновые и нафтенновые углеводороды, а нормальные парафиновые остаются в растворе.

Для экстракционной кристаллизации используют аналогичные растворители, главным образом метанол. Осаждение (например, нафтенновых углеводородов) проводят в несколько ступеней, изменяя соотношение реагентов [36]. Полученные кристаллические соединения разлагают нагреванием с водой для выделения чистых углеводородов.

Метод экстракционной кристаллизации с тиокарбамидом используется для выделения бициклических нафтеновых углеводородов из бензиновой фракции [36], а также для разделения некоторых пар стереоизомеров [37].

Физико-химические методы определения групп углеводородов

Различие физико-химических свойств углеводородов используется для разделения топлив на узкие группы углеводородов и идентификации этих групп или отдельных их представителей, а аддитивность некоторых свойств — для расчета количественного содержания групп углеводородов в смеси.

Некоторые из этих методов позволяют разделить группы углеводородов в существенно чистом виде (например, хроматография), другие — только в виде концентратов (избирательное растворение) и третьи применяются для разделения углеводородов одной и той же группы (например, четкая ректификация, кристаллизация). Как правило, для качественного или количественного определения углеводородов той или иной группы по их физико-химическим свойствам необходимо предварительно выделить эти группы. Однако имеются методы, позволяющие установить с высокой точностью содержание структурных элементов углеводородов различных групп и непосредственно в топливе. Это методы спектрального анализа, получившего широкое применение в последние годы.

Ниже кратко рассмотрены наиболее распространенные физико-химические методы определения углеводородного состава топлив.

Определение ароматических и нафтеновых углеводородов в топливах анилиновым методом. Метод основан на различной растворимости углеводородов узких групп в полярных растворителях, в частности, в анилине. Количественной мерой этой растворимости служит критическая температура растворения углеводородов (топлива) в анилине — температура полного смешения их с растворителем («анилиновая точка»). Углеводороды той или иной группы заметно различаются по критическим температурам растворения в анилине: чем лучше растворяется углеводород, тем ниже его анилиновая точка. Так, ароматические углеводороды характеризуются очень низкой анилиновой точкой (ниже -30°C), затем в порядке возрастания следуют непредельные, нафтеновые и парафиновые углеводороды [1, 2, 7]. Например, октен-1 имеет анилиновую точку $32,8^{\circ}\text{C}$, диметилциклогексаны $42-49^{\circ}\text{C}$, а *n*-октан $71,8^{\circ}\text{C}$.

Количество ароматических углеводородов в топливе определяют по разности значений анилиновой точки топлива до и после деароматизации. Для расчета используют экспериментально установленные значения анилинового коэффициента — содержание ароматических углеводородов (в %), вызывающее депрессию анилиновой точки деароматизированного топлива на 1°C .

Содержание нефтяных углеводородов в смеси с парафиновыми определяют по значению анилиновой точки предельной части топлива, также используя анилиновые коэффициенты, но установленные для нефтяных, т. е. содержание (в %) нефтяных углеводородов, вызывающее депрессию анилиновой точки парафиновых углеводородов на 1°C .

Процедура определения анилиновых точек хорошо известна и описана в работах [1, 2, 7, 8].

Для анализа анилиновым методом топливо должно быть разогнано на узкие фракции, содержащие преимущественно один углеводород из группы, подлежащей определению, так как только в этом случае можно получить относительно точный результат, применяя анилиновые коэффициенты, установленные при добавлении индивидуальных углеводородов [1, 2, 8, 15, 38]. Обычно бензин разгоняют на фракции: до 60°C (не содержит ароматических углеводородов), $60-95^{\circ}\text{C}$ (бензолная), $95-122^{\circ}\text{C}$ (толуольная), $122-150^{\circ}\text{C}$ (ксилольная) и выше 150°C (остальные ароматические углеводороды) [2]. Некоторые исследователи рекомендуют однако несколько другие пределы отбора фракций [15], при которых ароматические углеводороды разделяются с большей полнотой, а именно: $60-90^{\circ}\text{C}$, $90-120^{\circ}\text{C}$, $120-144^{\circ}\text{C}$ и выше 144°C .

Содержание нефтяных углеводородов в предельной части топлива определяется с меньшей точностью, так как анилиновые коэффициенты для нефтяных установить труднее. Причиной этого является меньшая разница анилиновых точек парафинов и нефтяных и большее разнообразие присутствующих в топливах нефтяных углеводородов. Для расчета содержания нефтяных углеводородов в бензинах имеется таблица [1, 2, 7, 8]. Для фракций $150-200^{\circ}\text{C}$ результаты получаются удовлетворительными только в отсутствие бициклических нефтяных. Для фракций до 150°C ошибка определения может достигать 20%, а для фракций выше 200°C применять анилиновый метод определения нефтяных углеводородов нецелесообразно.

В результате работ [38], проведенных специально для уточнения анилиновых коэффициентов высших фракций топлив, рекомендовано несколько изменить их значения для расчета содержания нефтяных углеводородов. Эти коэффициенты установлены для 25-градусных, а не для 50-градусных фракций и позволяют получить большую точность, но указанные выше недостатки метода при этом не устраняются.

В присутствии непредельных углеводородов точность определения состава бензинов анилиновым методом дополнительно снижается, так как непредельные удаляются при сульфировании совместно с ароматическими и участвуют в изменении анилиновой точки. В этом случае для расчета количества непредельных углеводородов можно применить анилиновые коэффициенты для непредельных [1, 15].

Анилиновый метод определения группового углеводородного состава топлив применяется в течение многих лет вследствие его простоты и доступности.

Определение ароматических углеводов криоскопическим методом. Метод [39] основан на закономерности, известной для растворов любого вещества: при растворении равных мольных долей (например, 1 моль) различных веществ в одном и том же растворителе температура кристаллизации его понижается на одну и ту же величину (криоскопическая постоянная).

Для определения ароматических углеводов в топливах в качестве растворителя выбран циклогексан (имеет высокое значение криоскопической постоянной и удобную величину температуры кристаллизации — соответственно 2,42 и 6,66° С).

Чтобы установить количество ароматических углеводов в топливе, определяют депрессию температуры кристаллизации циклогексана при растворении в нем определенной мольной доли топлива, затем его раствор в циклогексане обрабатывают серной кислотой для удаления ароматических углеводов и вновь определяют температуру кристаллизации деароматизированного раствора. Это значение температуры выше, чем для раствора в циклогексане исходного топлива, на величину, зависящую от концентрации в топливе ароматических углеводов, удаленных при сульфировании.

В качестве растворителя можно применять и другое вещество, хорошо растворяющее топливо и не реагирующее с серной кислотой.

Метод имеет высокую точность (относительная ошибка 3,4%), анализ занимает 3,5 ч и требует очень мало топлива (0,3—0,5 мл). Он применим для анализа как бензинов, так и керосиновых и газольевых фракций. Поскольку криоскопическая постоянная растворителя зависит не от свойств растворяемого вещества, а только от его мольной концентрации, на определение ароматических углеводов этим методом не влияют состав и свойства углеводов топлива. Существенным недостатком метода является непригодность его при наличии в топливе непредельных углеводов: в этом случае можно определить только суммарное содержание ароматических и непредельных углеводов в топливе.

Отмеченная ранее недостаточная избирательность серной кислоты по отношению к ароматическим углеводородам высших фракций топлив действует и в этом случае, снижая точность метода.

Определение групп углеводов по значениям их плотности или показателя преломления. Методы основаны на подсчете содержания углеводов (ароматических или нафтяных) по правилу аддитивности на основании разности значений плотности и показателя преломления до и после удаления определяемой группы углеводов [7,39—41]. Точность методов при определении содержания ароматических углеводов составляет 10% для бензинов и еще меньше для вышешкипающих топлив. Точность вычисления содержания нафтяных углеводов в смеси с парафиновыми и для бензинов невысока, так как большое влияние оказывает разнообразие строения входящих в смесь изомеров углеводов.

Определение групп углеводов на основании удельной и молекулярной рефракции, интерцепта рефракции и паракора. Методы

основаны на линейной зависимости *удельной и молекулярной рефракции* смесей от концентрации в них углеводов.

Содержание x одного из компонентов в смеси (в данном случае определяемой группы углеводов) рассчитывают по правилу аддитивности, выражаемому формулой

$$x = 100 \frac{R_1 - R_2}{R - R_2}$$

подставляя соответствующее значение удельной или молекулярной рефракции определяемых углеводов (R), смеси (R_1) и второго ее компонента (R_2). Для определения ароматических углеводов вторым компонентом является деароматизированная часть топлива, а при определении нафтеновых — парафиновые углеводороды.

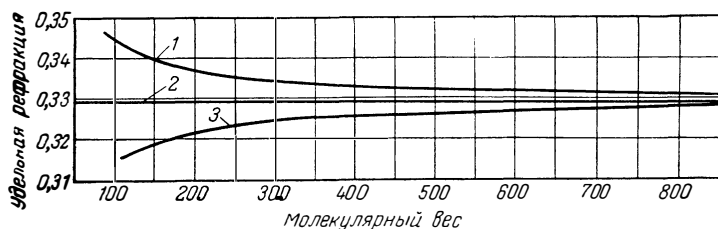


Рис. 75. Кривые зависимости удельной рефракции предельных углеводов от их молекулярного веса:

1 — парафиновых; 2 — моноциклических нафтеновых; 3 — бициклических нафтеновых.

Удельная рефракция нафтеновых углеводов имеет наименьшее значение (рис. 75) [42] и мало изменяется (для моноциклических нафтенов) с повышением молекулярного веса. Это позволило упростить расчет состава предельной части бензина [42]. Для определения содержания нафтеновых и парафиновых углеводов в этой части топлива определяют плотность, показатель преломления (при 20° С) и молекулярный вес деароматизированного топлива. По этим характеристикам вычисляют удельную рефракцию для исследуемой смеси (по формуле Лорентц-Лорентца). Затем по графику (см., например, рис. 75) находят удельную рефракцию чистых парафиновых углеводов, соответствующую среднему молекулярному весу фракции. Далее, подставляя в формулу (по правилу аддитивности) найденные значения и значение удельной рефракции чистых нафтеновых углеводов, равное 0,3296, вычисляют содержание парафиновых углеводов:

$$\pi = \frac{100 (R_c - R_n)}{R_n - R_n} = \frac{100 (R_c - 0,3296)}{R_n - 0,3296}$$

где π — содержание парафиновых углеводов, %; R_n , R_n , R_c — соответственно значения удельной рефракции чистых парафиновых, чистых нафтеновых углеводов и их смеси.

Позднее было установлено, что и для моноциклических нафтенов удельная рефракция непостоянна, но достоверные данные об ее зависимости от молекулярного веса отсутствуют.

Содержание групп углеводородов можно определить также при помощи *интерцепта рефракции*. Экспериментально установлено [43], что эта величина постоянна для каждой группы углеводородов, значения ее приведены ниже:

Парафиновые	1,0461
Нафтеновые	1,0400
Ароматические	1,0627
Моноолефиновые	
циклические	1,0461
ациклические	1,0521
Дienesовые	
циклические с сопряженными связями	1,0643
ациклические с сопряженными связями	1,0877
ациклические с несопряженными связями	1,0592

Это наряду с линейной зависимостью от состава смеси и служит основанием для расчета содержания групп углеводородов в смеси по тому же принципу, который описан для методов с другими физическими характеристиками топливных смесей [1, 7, 12, 43, 44]. Для анализа определяют показатель преломления и плотность исследуемой смеси, вычисляют интерцепт рефракции для смеси и, пользуясь известными значениями его для чистых углеводородов, рассчитывают содержание определяемой группы углеводородов в смеси по правилу аддитивности. Для определения содержания ароматических углеводородов надо проанализировать исходную фракцию до и после деароматизации.

Углеводороды более сложного строения (например, циклические с длинными боковыми цепями или конденсированные) могут иметь значение интерцепта рефракции, промежуточное между характерными для углеводородов, например, моноциклических или парафиновых. Следовательно, для высококипящих топлив точность метода снижается.

Метод определения содержания нафтенных углеводородов в предельных углеводородных фракциях [12] по интерцепту рефракции в США является стандартным. По нему анализируют деароматизированные фракции топлив и легкие топлива, не содержащие ароматических и непредельных углеводородов. Для фракций, выкипающих выше 163° С, определяют содержание «эквивалентных нафтенных», поскольку возможное присутствие бициклических нафтенных углеводородов искажает результат. Согласно этому методу, для исследуемой фракции определяют показатель преломления и плотность при 20° С, вычисляют интерцепт рефракции и по диаграмме (рис. 76) [12] находят содержание нафтенных углеводородов (в объемн. %), откладывая по оси абсцисс значение плотности, а по оси ординат — интерцепта рефракции. Параллельные результаты не различаются более чем на 1%.

Парахор углеводов является величиной аддитивной, и аддитивность не нарушается в присутствии неуглеводородных примесей [7, 8, 45]. Определение группового углеводородного состава топлив через парахор основано на этом его свойстве, а также на установленном экспериментально постоянстве отношения K парахора к молекулярной рефракции для отдельных групп углеводов (табл. 65). Это отношение выражается формулой

$$K = \frac{P}{R_m} = \frac{\sigma^{1/4} M}{D} : \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{D} = \frac{\sigma^{1/4}}{\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}}$$

или

$$K = \sigma^{1/4} \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1}$$

Для определения в топливе содержания, например, ароматических углеводородов рассчитывают K для исходного и деароматизированного топлив по величине поверхностного натяжения и показателя преломления (при одинаковой температуре); значение K для чистых ароматических углеводородов известно (табл. 65). По этим величинам, согласно правилу аддитивности, вычисляют содержание x ароматических углеводородов (в объемн. %):

$$x = \frac{100 (K_{см} - K_{да})}{K_{ар} - K_{да}} = \frac{100 (K_{см} - K_{да})}{7,90 - K_{да}}$$

где $K_{см}$ — отношение парахора к молекулярной рефракции для исследуемой смеси (топлива); $K_{да}$ — то же для деароматизированного топлива; $K_{ар}$ — то же для ароматических углеводородов (равно 7,9; см. табл. 65).

Аналогично можно рассчитать содержание нафтеновых углеводов в предельной части топлива, подставляя значения K (экспериментальные) для их смеси, для чистых нафтеновых и для чистых парафиновых углеводов (см. табл. 65).

Определение групп углеводов по удельной дисперсии. Метод основан на значительном различии удельной дисперсии предельных и непредельных углеводов и аддитивности этого свойства. Удельную дисперсию (рассеяние) света можно определить из разности показателей преломления двух лучей света различной длины волны. Для этой цели чаще пользуются лучами линий С (длина волны 6533 Å) и F (длина волны 4861 Å).

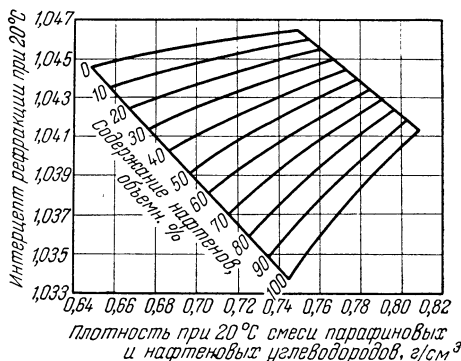


Рис. 76. График для расчета состава предельной части топлив по интерцентру рефракции $(n-d/2)$.

ароматических углеводородов (в

Таблица 65. Значения парахора, молекулярной рефракции и их отношения для отдельных групп углеводородов [7, 45]

Углеводороды	Парахор * P	Молекулярная рефракция R_M	$K(P/R_M)$
Ароматические			
бензол	206,3	26,14	7,90
толуол	245,0	31,60	7,88
<i>o</i> -ксилол	283,3	35,77	7,92
<i>m</i> -ксилол	283,8	35,90	7,90
<i>p</i> -ксилол	283,8	36,02	7,90
мезитилен	322,0	40,76	7,90
1,2,3,4-тетраметилбензол	355,6	45,08	7,88
пентаметилбензол	390,0	49,50	7,88
Среднее для ароматических	—	—	7,90
Нафthenовые			
циклогексан	239,3	27,75	8,62
1,1-диметилциклогексан	316,1	36,80	8,59
Среднее для нафthenовых	—	—	8,60
Парафиновые			
<i>n</i> -гексан	270,4	30,00	9,00
<i>n</i> -гептан	210,8	34,54	9,00
2,2-диметилпентан	305,3	34,39	8,90
<i>n</i> -октан	350,3	39,10	8,95
<i>n</i> -нонан	390,8	43,80	8,92
<i>n</i> -декан	424,8	47,60	8,92
2,2,3-триметилбутан	303,0	34,10	8,88
3-метилгексан	306,6	34,40	8,91
<i>n</i> -тетрадекан	566	62,70	9,02
Среднее для парафиновых	—	—	8,95
Олефиновые	—	—	8,78

* При расчете парахора плотность определяли весами Вестфала.

Удельная дисперсия для отдельных групп углеводородов различается более чем на 300 единиц. Удельная дисперсия предельных углеводородов (парафиновых и нафthenовых) одинакова и постоянна. Ее значения приведены ниже [1, 7, 46]:

Углеводороды	
парафиновые и нафthenовые	99
моноолефиновые (от 20 до 220° С)	115—135
диеновые с сопряженными связями	200
Ароматические	
моноциклические	
бензол	190,2
толуол	184,9
этилбензол и ксилол	179,2
C_9-C_{10}	175,0
$C_{10}-C_{11}$	171,0
полициклические	До 465

Содержание ароматических углеводородов вычисляют по правилу аддитивности; экспериментально определяют только удельную дисперсию исследуемой фракции, а значение ее для чистых ароматических углеводородов и предельной части фракции берут по известным данным. Расчет ведут для каждой фракции отдельно, так как удельная дисперсия ароматических углеводородов различается в зависимости от их молекулярного веса. Содержание a (в %) ароматических углеводородов определяют по формуле

$$a = \frac{\sigma_{см} - 99}{\sigma_{ар} - 99} \cdot 100$$

где $\sigma_{см}$ и $\sigma_{ар}$ — соответственно удельная дисперсия исследуемой смеси (экспериментально) и чистых ароматических углеводородов.

Принципиально метод применим к любому нефтепродукту, практически же его применение пока ограничивается бензинами, так как значения удельной дисперсии для высших ароматических углеводородов известны недостаточно. В отличие от предыдущих методов для определения ароматических углеводородов не требуется деароматизация топливных фракций. Другим преимуществом метода является его высокая точность: отклонения в определении ароматических углеводородов не превышают $\pm 1,5\%$.

В присутствии непредельных углеводородов определение ароматических затрудняется; при этом диеновые углеводороды необходимо удалить (например, малеиновым ангидридом). На наличие моноолефинов рекомендуется вводить поправку:

$$\sigma_n = 99 + 0,16Б.Ч.$$

где σ_n — удельная дисперсия непредельных углеводородов; Б.Ч. — бромное число.

Тогда содержание ароматических углеводородов равно [47]

$$a = \frac{\sigma_{см} - 0,16 Б.Ч. - 99}{\sigma_{см} - 99} \cdot 100$$

(обозначения те же, что в двух предыдущих формулах).

Аналогично можно определить содержание ароматических углеводородов по значениям *относительной дисперсии* [10]. Значение относительной дисперсии для всех предельных углеводородов одинаково ($\sim 17,5$), а для ароматических составляет от 30 до 33 [10]. Определив относительную дисперсию смеси углеводородов и зная ее значения для ароматических и предельных, вычисляют содержание ароматических так же, как и по значениям удельной дисперсии*.

Определение групп углеводородов хроматографическими методами. Хроматографический анализ применяют для определения групп углеводородов топлива, разделения их на более узкие подгруппы со специфическими свойствами (например, моно-, би- и полициклические ароматические и др.), отделения и разделения неуглеводородных

* Предложен новый рефрактометрический метод определения группового состава малосернистых бензинов прямой перегонки [151].

соединений топлив. Преимуществом этих методов перед многими другими является возможность количественного выделения составных частей топлива в том виде, в каком они в нем присутствуют.

Методы хроматографии основаны на различной сорбируемости (и растворимости) химических соединений, составляющих топливо, и на обратимости процесса сорбции. Имеется несколько вариантов этого метода, описанных в литературе [48—53]. Для определения химического состава топлив наиболее широко применяют *газо-жидкостную хроматографию* [7, 49, 53] и *адсорбционный анализ* (жидкостно-адсорбционную хроматографию) [48, 52—54].

Газо-жидкостная хроматография еще недавно применялась только для углеводородных газов и легких топлив, главным образом, чтобы быстро количественно определить состав топлива или концентрацию какого-либо его компонента. Например, этот метод служит для непрерывного контроля за процессом (получения топлива, очистки его, разделения смеси компонентов, смещения компонентов и др.). В последние годы газо-жидкостную хроматографию используют для анализа бензиновых фракций прямой перегонки [55—58], смесей бициклических углеводородов (ароматических, нафтеновых) [36, 59—63], продуктов вторичных процессов переработки нефти (бензинов, газойлей каталитического крекинга) [33, 62, 64], для разделения сернистых соединений и углеводородов и др.

Наиболее плодотворные результаты дает сочетание газо-жидкостной хроматографии и других физических и химических методов — термодиффузии, спектрального анализа, реакции с карбамидом и тиокарбамидом, жидкостной хроматографии, отделения при помощи молекулярных сит и др.

Методы газо-жидкостной хроматографии отличаются точностью и быстротой. Для определения индивидуального углеводородного состава топлива до C_8 включительно, например, предложен метод [58], который позволяет проводить этот сложный анализ за 6—8 ч с относительной точностью 3—5% и чувствительностью 0,1—0,2%. Собственно анализ занимает 30—40 мин, а остальное время затрачивается на идентификацию компонентов и расшифровку хроматограмм.

Приборы для газо-жидкостной хроматографии, и в частности отечественные, их марки и техника работы с ними описаны в литературе [7, 49, 53].

Метод газовой хроматографии в США предусмотрен в качестве стандартного [12] для определения ароматических углеводородов в легких топливах — бензинах, лигроинах, продуктах риформинга (метод D2267—64Т). Отечественный стандартный метод (ГОСТ 10679—63) [13] предназначен для анализа газообразных продуктов.

Не менее плодотворно адсорбционный анализ применяется при исследовании состава жидких топлив. В этом случае неподвижной фазой служит активный твердый сорбент (окись алюминия, силикагель, алюмосиликагель, активированный уголь и др.) в виде порошка тонкого помола. Исследуемое топливо фильтруется через этот порошок в чистом виде или в смеси с растворителем под дей-

ствием собственного веса или избыточного давления инертного газа. Продвижение порции топлива по слою адсорбента осуществляется при помощи подвижного растворителя, который адсорбируется слабее компонентов топлива, но хорошо их растворяет. Этот растворитель выносит из колонки компоненты топлив в порядке возрастания их адсорбируемости. Последние, наиболее сильно адсорбируемые составные части топлив вытесняются уже десорбентом — полярной жидкостью, удерживаемой данным адсорбентом сильнее всех компонентов топлива.

По убыванию адсорбируемости химические составляющие топлив располагаются в такой последовательности: смолистые соединения > полициклические ароматические углеводороды > моноциклические ароматические углеводороды > непредельные углеводороды > нафthenовые и парафиновые углеводороды. При обычном пропускании прямогонного топлива через слой адсорбента предельные углеводороды собираются в виде фильтрата, свободного от ароматических, которые преимущественно задерживаются адсорбентом. Непредельные углеводороды располагаются между предельными и ароматическими, и для их четкого разделения требуются более сложные приемы анализа и больший избыток адсорбента.

Нафthenовые и парафиновые углеводороды адсорбентами разделяются с трудом, и, как правило, неколичественно. При большом избытке адсорбента — активированного угля (60 : 1 на предельные) удается разделить предельную часть средних фракций нефти на узкие группы углеводородов [65]. Установлено, что наибольшей адсорбционной способностью обладают нормальные парафиновые углеводороды, затем нафthenовые с длинной боковой цепью, изопарафиновые и полиалкилзамещенные нафthenовые. При малом содержании одного из разделяемых компонентов повторной хроматографией можно получить второй практически в чистом виде.

Когда требуется определить только содержание групп углеводородов в топливе, можно применить методику без вытеснения углеводородов с адсорбента, но использовать цветные или флуоресцирующие индикаторы. В таких случаях небольшое количество специально подобранного красителя [12, 13, 66] вводят вместе с топливом в адсорбционную колонку. Распределяясь на границе слоев групп углеводородов, он позволяет определить их высоту и установить относительное содержание этих групп в топливе. Флуоресцирующие индикаторы показывают границу слоев групп углеводородов после облучения ультрафиолетовыми лучами. Некоторые составляющие топлив (смолы, ароматические углеводороды) сами флуоресцируют при облучении (соответственно желто-коричневым и голубым оттенками), применение индикаторов облегчает задачу установления слоя непредельных и предельных углеводородов.

С использованием флуоресцирующих индикаторов предложен простой метод определения содержания ароматических углеводородов в бензинах и керосинах [66], в котором расчет проводят по отношению высоты флуоресцирующего слоя (ароматические) к высоте

окрашенного слоя (без освещения ультрафиолетовыми лучами), определяемой при помощи обычного красителя.

Техника жидкостной хроматографии подробно описана в соответствующих работах [53], здесь мы остановимся только на некоторых методических указаниях. Наиболее употребительными адсорбентами для разделения углеводов топлив являются силикагели различных марок, главным образом мелкопористые (например, ШСМ); их можно дополнительно активировать, обрабатывая соляной кислотой. Тонкость помола рекомендуется 60—150 меш. Другие адсорбенты — окись алюминия, активированный уголь — применяются главным образом в специфических случаях. Необходимым условием является соблюдение соотношения высоты столба адсорбента с его диаметром (45—60 : 1).

Топливо, подлежащее анализу, рекомендуется предварительно освободить от смолистых соединений перколяцией через окись алюминия или силикагель тонкостью помола 28—65 меш (см. стр. 241). При предварительном обессмоливании топлива не нужно применять десорбирующие жидкости, так как углеводороды полностью вымываются подвижным растворителем (изопентаном) при анализе бензинов, керосинов и дизельных топлив.

При такой технике успешно применяется последовательное разделение нескольких порций одного и того же топлива или различных топлив без перегрузки адсорбента; новую порцию топлива вводят в слой адсорбента сразу за последними порциями изопентана, когда по формалитовой пробе * и показателю преломления убеждаются, что выделение ароматических углеводородов в фильтрат прекратилось. Фракции, сгруппированные на основании данных анализа, освобождают от растворителя отгонкой.

Американский стандартный метод [12] адсорбционного анализа жидких топлив (метод D936—55) рекомендован для бензинов, не содержащих непредельных углеводородов.

Согласно этому методу, исследуемый образец топлива вводят в слой адсорбента и продвигают его вниз по колонке при помощи десорбента (этилового или изопропилового спирта). При этом топливу разделяется на следующие фракции: предельные углеводороды, смесь предельных и ароматических, ароматические, смесь ароматических и спирта, чистый спирт. Измеряют количество каждой фракции, определяют ее показатель преломления и рассчитывают содержание ароматических углеводородов (в промежуточных фракциях — по правилу аддитивности). Адсорбентом служит активированный силикагель тонкостью помола 28—200 меш.

Для хроматографического анализа топлив, содержащих непредельные углеводороды, применяют метод с флуоресцирующими индикаторами (D1319—61T). Расхождение результатов параллельных определений может достигать 2% для каждой группы углеводородов.

Разделение смесей углеводов при помощи молекулярных сит. Действие молекулярных сит (природных или синтетических цеолитов) основано не только на избирательных свойствах самого адсорбента, но и на разделении молекул по их размеру (отсевание крупных молекул) [69, 70], вследствие того что размеры пор или входов в поры близки к размерам молекул. Если в обычных адсорбентах (силикагеле, окиси алюминия и др.) практически все молекулы разделяемых соединений имеют доступ к поверхности адсорбента, то в молекулярных ситах к порам адсорбента проникают только те молекулы,

* К 1 мл концентрированной серной кислоты (х. ч.) добавляют одну каплю формалина (примерно 10%-ный раствор) и одну каплю топлива. В присутствии ароматических углеводородов кольцо топлива окрашивается в красный или темно-коричневый цвет в зависимости от их концентрации и строения.

размер которых позволяет им пройти через каналы кристалла, и только по отношению к этим молекулам проявляется избирательное действие поверхности адсорбента.

Особенность строения цеолитов состоит в том, что их кристаллы образуют сотобразные структуры, заключающие относительно большие полости, которые сообщаются между собой входными отверстиями очень малого размера. Общий объем полостей может составить до половины объема всего кристалла; размер полости, например, у природного цеолита (шабазита) составляет 11,4 Å, тогда как размер входного отверстия 4,9 Å. Следовательно, такие адсорбенты обладают очень большой поверхностью, доступ к которой возможен только малым молекулам.

Синтетические цеолиты классифицируют по преобладающему катиону и форме решетки. Наиболее употребительными являются молекулярные сита со следующими размерами входных отверстий: 4 Å для NaA, 5 Å для CaA, 8 Å для CaX и 9—10 Å для NaX.

Избирательность и скорость адсорбции углеводов на молекулярных ситах (цеолитах) зависят и от свойств ионов, расположенных по краям входного отверстия, от температуры, так как в тех случаях, когда поперечный размер молекулы близок к размеру входного отверстия, для проникновения в полость адсорбента требуется значительная энергия.

В зависимости от размеров входных отверстий, свойств катионов и условий контакта различные цеолиты могут извлекать из углеводородных смесей те или иные компоненты. Так, цеолиты с входными отверстиями размером 10—12 Å (NaX) способны адсорбировать и сложные высокомолекулярные соединения (например, триэтилбензол) [69]. Цеолиты типа CaX (8 Å) адсорбируют не только нормальные парафиновые углеводороды, но и изопарафиновые, а также циклические (бензол, циклогексан [69—71]), тогда как цеолиты CaA (5 Å) адсорбируют только нормальные парафиновые углеводороды [69, 72, 73]. При одинаковом поперечном размере молекул цеолитами лучше адсорбируются ароматические и непредельные углеводороды, среди углеводородов одного и того же класса лучше адсорбируются высокомолекулярные [69].

Определение групп углеводов на цеолитах проводят как в жидкой, так и в паровой фазах. Имеется несколько различных методик, пригодных для анализа топлив [55, 72, 74—76]. При осуществлении анализа в жидкой фазе к цеолиту, загруженному в прибор в расчетном количестве, добавляют анализируемую смесь и через определенное время элюируют сначала неадсорбируемые углеводороды, а затем адсорбируемые на цеолите (продувкой газом, нагреванием, вакуумированием).

Описаны методики, в которых количество адсорбированных углеводов определяют по приросту массы цеолита [76] или по уменьшению объема анализируемой смеси [72]. Анализ осуществляют в простых лабораторных устройствах: U-образной трубке [76], стандартном пикнометре [72] или в колонке с обогревом [55]. При надлежащем выборе цеолита и условий анализа метод дает удовлетворительную точность. Например, по методу [72] относительная ошибка определения нормальных парафиновых углеводородов составляет 1—2%.

Цеолиты применяют и в газо-жидкостной хроматографии, снимая хроматограмму до и после пропускания смеси через колонку с цеолитом. При сравнении хроматограмм можно установить, какие углеводороды удержаны цеолитом.

Разделение смесей углеводородов при помощи термической диффузии. Анализ углеводородных смесей с использованием термической диффузии * пока не является распространенным.

Это явление, известное еще в середине прошлого века, получило практическое применение только недавно, причем сначала для разделения изотопов различных элементов, а впоследствии и смесей разнообразных веществ, в частности нефтепродуктов [77—81]. В результате термической диффузии однородность смеси нарушается, так как один компонент (обычно более высокого молекулярного веса) концентрируется у холодной стенки, а другой — у горячей. Этот процесс сопровождается противоположно направленной молекулярной диффузией, стремящейся восстановить первоначальное состояние смеси. Суммарный эффект выражается термодиффузионной постоянной. Вдоль нагрываемой и охлаждаемой стенок возникают противоположно направленные конвекционные токи жидкости: у горячей — вверх, у холодной — вниз. Поскольку оба потока несут одинаковое количество жидкости, происходит постепенное обогащение нисходящего потока более высокомолекулярным компонентом, а восходящего потока — низкомолекулярным.

Углеводородные фракции разделяют в колонках [77] из двух соосных труб, рабочим объемом которых служит кольцевой зазор между трубами. Одна из труб, например наружная, обогревается, а другая — внутренняя охлаждается. Расстояние между горячей и холодной стенками очень невелико [80] — 0,3—0,4 мм, высота колонки ~1,5 м.

Описано применение термической диффузии для разделения смесей изопарафиновых и нафтеновых углеводородов топливных фракций [80, 81] (нормальные парафиновые углеводороды предварительно удаляли реакцией с карбамидом). Оптимальными условиями разделения таких фракций являются температура горячей стенки 100° С, холодной 6° С, длительность процесса 120 ч (объем исследуемой смеси в кольцевом зазоре колонки 31 мл).

Термодиффузионное разделение фракции 300—350° С молдавской нефти, например, привело к получению внизу колонки концентрата, обогащенного полициклическими (3—4 кольца) нафтеновыми углеводородами с небольшим числом коротких боковых цепей, а сверху — смеси изопарафиновых углеводородов с моно- и бициклическими нафтенами, имеющими длинные боковые цепи [81]. Из фракции анастасьевской нефти термодиффузионным разделением внизу получен концентрат полициклических нафтеновых углеводородов, практически не содержащий изопарафиновых углеводородов, и сверху — компонент с 70% изопарафиновых [81].

Недостатками термодиффузионного метода являются его очень малая производительность (1—10 мл в день) и вследствие этого длительность анализа (120—170 ч), которые нельзя изменить из-за необходимости поддерживать соразмерные скорости конвекции и термической диффузии. Возможно, эти недостатки частично уstra-

* Термическая диффузия — это процесс, возникающий вследствие разности температур в газовой или жидкой смеси, помещенной между горячей и холодной стенками.

няются, если будут разработаны методы разделения в паровой фазе, поскольку коэффициенты разделения газов в 10^4 — 10^5 раз выше, чем жидкостей.

Анализ углеводородов топлив спектральными методами. Спектральные методы применяют для определения углеводородов той или иной группы, индивидуальных углеводородов, наличия отдельных структурных элементов молекулы и функциональных групп, а также для качественного и количественного установления неорганических элементов в топливах или продуктах их окисления. Наибольшее распространение для анализа топлив имеют методы определения их спектров поглощения в ультрафиолетовой и инфракрасной областях, метод комбинационного рассеяния света, масс-спектрометрия и эмиссионный спектральный анализ [1, 7, 83—88].

Преимущества спектральных методов перед другими химическими и физическими методами заключаются в скорости определения, малом количестве образца, требуемого для анализа, высокой чувствительности и точности. Последнее особенно проявляется в области определения малых концентраций исследуемого вещества (до 5%). В некоторых случаях определение можно проводить единственно путем спектрального анализа. При высоких концентрациях исследуемого вещества предпочтительны химические методы.

При анализе смесей близких по строению углеводородов или при наличии примесей некоторых неуглеводородных соединений могут быть помехи из-за схожести их спектров. В этом случае углеводороды предварительно разделяют перегонкой с отбором соответствующих фракций, а примеси удаляют очисткой (адсорбентом или химическим путем) [83].

Спектральный анализ наиболее применим к легким топливам; ввиду огромного числа возможных компонентов в более тяжелых топливах и отсутствия этих компонентов в чистом виде (что необходимо для получения эталонов сравнения и калибровки приборов) применение спектральных методов к керосино-газойлевым фракциям ограничено. Но во многих случаях их можно успешно использовать (в совокупности с другими методами) и для этих топлив, например, для определения конденсированных ароматических углеводородов, отдельных структурных элементов или установления структуры неизвестных индивидуальных соединений, для исследования кислородсодержащих, сернистых и азотистых соединений [85].

Углеводороды в видимой области света прозрачны и дают спектры поглощения только в ультрафиолетовой и инфракрасной областях. Для анализа углеводородов в *ультрафиолетовой области* служат волны длиной 210—470 нм. Ультрафиолетовую спектроскопию применяют главным образом для определения ароматических углеводородов в смеси с предельными и непредельными по их спектрам поглощения в области волн длиной 240—280 нм. Конденсированные ароматические углеводороды дают спектры поглощения в области волн длиной 293—376 нм [86].

При помощи ультрафиолетовой спектроскопии определяют индивидуальные ароматические углеводороды (до C_8), сумму нафталиновых углеводородов, отдельно нафталин и изомеры метилнафталина [83]. Известно ее применение также для определения фенолов и тиофенолов в бензине (в области волн длиной 290 и 265 $\mu\text{м}$) и для других целей [83, 85].

Инфракрасную спектроскопию углеводородных смесей осуществляют в области волн длиной 1—20 $\mu\text{к}$ для установления отдельных структурных групп ($-\text{CH}=\text{}$, $\text{CH}_2=\text{}$, $\text{C}=\text{C}$, $-\text{CH}_3$), а также индивидуальных предельных углеводородов, в частности пространственных изомеров. Наиболее специфичны для той или иной структуры молекулы спектры поглощения в области волн длиной 1,8—1,4 $\mu\text{к}$. Для определения структуры молекул применяют спектры поглощения в области 0,5—6,0 $\mu\text{к}$, а для установления индивидуальных углеводородов — от 6 до 20 $\mu\text{к}$.

Непредельные углеводороды чаще анализируют при помощи *спектров комбинационного рассеяния* света. По аналитическому назначению инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния дополняют и заменяют друг друга. По спектрам комбинационного рассеяния можно определять изомеры предельных углеводородов в смеси, но спектры менее чувствительны к малым концентрациям вещества.

Все более широкое применение для исследования топлив получает метод *масс-спектрометрии*, который не относится к оптическим спектральным методам.

Он основан на ионизации углеводородов под действием потока электронов и распределении получающихся заряженных частиц по их массам, что позволяет измерить отношение массы к заряду для полученных частиц и рассчитать содержание исходных углеводородов [83]. Каждый углеводород в данных условиях образует определенные ионизированные частицы, а углеводороды одного типа ионизируются сходным образом. Для углеводородов каждого типа имеются характерные значения отношения массы к заряду, при которых происходит ионизация (ионизация других групп углеводородов при этом ничтожна), на чем и основан анализ топлив по группам углеводородов, или, как его называют, тишовой анализ.

Поскольку при масс-спектрометрическом анализе топливо должно быть в парообразном состоянии, его применение долгое время ограничивалось анализом газов и легких топлив, но в последние годы разработаны устройства и для анализа керосинов, газойлей, а также для исследования масел (вплоть до фракций C_{50}). Типовой анализ топлив, даже высокомолекулярных, осуществляется относительно легко и позволяет получить довольно подробную характеристику их (табл. 66).

При этом возможны случаи помех вследствие изомерии массы. Например, олефины по массе являются изомерами нафтенных углеводородов и поэтому не могут быть определены непосредственно в смеси с ними, их анализируют другим методом или удаляют из смеси.

Масс-спектрометрический анализ высокомолекулярных топлив дает наиболее плодотворные результаты при исследовании упрощен-

Таблица 66. Результаты определения групп углеводов в газойле при помощи масс-спектрометрического анализа [83]

Углеводороды	Содержание углеводов данного типа, вес. %, в газойле		
	прямой перегонки	каталитического крекинга	термического крекинга
Парафиновые	40	42	21
Нафтеновые и моноолефины *	32	11	13
Декалины и метилнафталины	3	7	6
Алкилбензолы, алкенилбензолы и тетралины	10	7	17
Фенилциклопарафины	4	3	4
Нафталины	6	17	29
Дифенилы	3	9	6
Трициклические (например, антрацен)	2	4	4

* Значения бромного числа газойлей соответственно 0,8; 2,4; 6,2 мг Br₂/100 мл.

ных образцов, т. е. фракционированных по пределам выкипания, адсорбируемости, термической диффузии и т. п. В США некоторые методы анализа топлив утверждены в качестве стандартных [12, 13]. К ним относятся методы определения бензола и толуола по спектрам поглощения в ультрафиолетовой области (D1017 — 51), нафталиновых углеводов в реактивных топливах (D1840—64) и ароматических соединений в лигроине (D1658—63) [12]. В СССР стандартизованы методы определения ароматических углеводов до C₈ (ГОСТ 10997—64) и масс-спектрометрический анализ газов (ГОСТ 9471—60) [13].

Бензол и толуол определяют во фракциях 38—121° С, т. е. другие ароматические углеводороды исключают. Парафиновые, нафтеновые и моноолефиновые углеводороды определению не мешают, а смеси сопряженных диенов или сернистых соединений предварительно удаляют обработкой топлива щелочным раствором перманганата калия. Метод применим для анализа фракций с содержанием бензола и толуола не более 25%.

Нафталины в реактивных топливах определяют по спектрам поглощения в области волн длиной 285 мкм. Топливо растворяют в изооктане или циклогексане. Метод применим при общем содержании нафталина, аценафтена и их алкилпроизводных до 5% и для топлив, выкипающих до 315° С. Антрацены, фенантрены, дибензтиофены, бифенилы и бензтиофены мешают определению, но их влияние снижают ограничением температуры конца кипения топлива. Парафиновые и олефиновые углеводороды, тиофены, алкил- или циклоалкилбензолы определению не мешают.

При масс-спектрометрическом анализе лигроина (D1658—53) устанавливают распределение присутствующих в нем ароматических

углеводородов по числу атомов углерода и выражают результат в объемных процентах. Метод применим к продуктам, выкипающим до 177° С. При анализе более узких фракций или образцов с другим, чем при калибровке прибора, соотношением изомеров могут быть получены ошибочные результаты. Парафиновые и олефиновые углеводороды в условиях метода масс-спектров не дают.

Область применения спектральных методов анализа в химии нефти с каждым годом расширяется, разрабатываются новые методики, синтезированы новые соединения, что позволяет ставить и решать новые аналитические задачи [85].

Кроме рассмотренных описаны и другие методы определения углеводородного состава топлив, например полярографический метод определения бициклических ароматических углеводородов [89], который может представлять интерес для анализа реактивных и дизельных топлив, различные химические методы определения непредельных углеводородов и многие другие [9, 11, 90].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ТОВАРНЫХ ТОПЛИВ

Для определения углеводородного состава топлива используют различные комбинации химических и физико-химических методов в зависимости от цели анализа, возможностей лаборатории, свойств и количества исследуемого образца. Имеются наиболее употребительные схемы анализа, упрощенные, когда делается ориентировочный анализ, и довольно сложные, когда производится углубленное исследование топлива.

Анализ авиационных бензинов разработан наиболее тщательно, особенно бензинов прямой перегонки. Детализированное определение индивидуального углеводородного состава бензинов прямой перегонки, согласно методу Института нефти АН СССР [3,50], проводят по следующей схеме. Бензин разгоняют на фракции до 50° С, 50—150° С и >150° С. Первую фракцию, не содержащую ароматических углеводородов, разделяют перегонкой в основном на индивидуальные углеводороды, которые идентифицируют по физическим константам и результатам спектрального анализа. Фракцию 50—150° С разделяют хроматографией (на силикагеле) на ароматическую и предельную части. Ароматическую часть разгоняют на колонке четкой ректификации на фракции, соответствующие индивидуальным ароматическим углеводородам: до 100° С — бензольная; 100—128° С — толуольная; 128—150° С — ксилольная. Ароматические углеводороды в каждой фракции идентифицируют по физическим характеристикам и спектрам комбинационного рассеяния.

Предельную часть бензина, полученную хроматографией, подвергают дегидрогенизационному катализу и полученные из шестичленных нафтенных ароматические углеводороды вновь отделяют хроматографией. Последние анализируют, как и в первом случае,

и устанавливают по данным этого анализа строение шестичленных нафтенов, присутствовавших в исходном бензине. Остаток предельной части бензина после ее дегидрогенизации и второго хроматографирования содержит смесь парафиновых и пятичленных нафтеновых углеводородов. Эту смесь, предварительно получив кривую ее разгонки, разделяют на колонке четкой ректификации с отбором узких фракций, в основном содержащих индивидуальные или близкотипающие углеводороды, которые и идентифицируют затем спектральным анализом и по физическим характеристикам.

При желании эту схему можно дополнить выделением из предельной части (от второго хроматографирования) нормальных парафиновых углеводородов (например, при помощи молекулярных сит) и соответствующим анализом этих углеводородов. Аналогичные схемы определения углеводородного состава бензинов применяются и за рубежом [12, 91].

Для контроля или ориентировочной оценки группового углеводородного состава авиационных бензинов можно использовать схему анализа, предложенную лабораторией ВНИИТнефти для стандартизации [15]. Бензин предварительно освобождают от этиловой жидкости (если она присутствует), обрабатывая его концентрированной соляной кислотой (при кипячении с обратным холодильником). Промытый и высушенный бензин разгоняют (на колонке с елочным дефлегматором) на фракции: н. к. — 60°C — без ароматических; $60\text{—}90^{\circ}\text{C}$ — бензолная; $90\text{—}120^{\circ}\text{C}$ — толуольная; $120\text{—}144^{\circ}\text{C}$ — ксилольная. Для каждой фракции определяют иодное число (методом Кауфмана — Гальперна) и анилиновую точку и затем удаляют ароматические и непредельные углеводороды сульфированием, далее определяют содержание ароматических и нафтеновых углеводородов. Углеводородный состав бензина в целом подсчитывают с учетом выхода каждой фракции (на бензин).

Еще проще и с не меньшей точностью можно определить групповой углеводородный состав авиационного бензина без применения анилинового метода. Бензин разгоняют на те же фракции (или несколько другие, как это делалось по старому методу ГрозНИИ [2]: до 60°C , $60\text{—}95^{\circ}\text{C}$, $95\text{—}120^{\circ}\text{C}$, $120\text{—}150^{\circ}\text{C}$, $>150^{\circ}\text{C}$). Этиловую жидкость предварительно не удаляют, так как предполагается, что основная ее часть концентрируется в остатке, а переходящие в дистиллят компоненты ее удаляются при последующей обработке серной кислотой. Остаток же вообще анализируют с меньшей точностью, и дополнительной ошибкой из-за этиловой жидкости приходится пренебрегать. Затем для всех фракций определяют иодное число, плотность, показатель преломления и молекулярный вес (последний — экспериментально или расчетным путем [92]) и обрабатывают их тремя объемами 100%-ной серной кислоты (в сульфаторе). По количеству сульфорирующихся углеводородов вычисляют сумму ароматических и непредельных, а по иодному числу — содержание непредельных. Количество ароматических углеводородов получают по разности. Оставшуюся после сульфирования предельную

часть каждой фракции анализируют по тем же показателям, что и исходную фракцию, после чего рассчитывают относительное содержание в ней нафтеновых и парафиновых углеводородов по удельной рефракции (или рефрактометрической разности — интерцепту рефракции). По составу фракций, учитывая их выходы, определяют состав исходного бензина.

Описанные методы, естественно, не являются достаточно точными и могут дать только приближенную характеристику углеводородного состава топлива, но времени такой анализ занимает много. Поэтому в лабораториях иногда оценивают групповой углеводородный состав бензина, не разгоняя его на фракции (в этом случае анилиновый метод неприменим). Определяют иодное число, молекулярный вес, плотность и показатель преломления бензина, сульфуруют его и находят те же характеристики для предельной части. Расчет проводят так же, как для фракций (см. стр. 211).

Если молекулярный вес определять экспериментально, ошибка анализа возрастает не намного по сравнению с анализом по фракциям. Наибольшая неточность приходится на относительное содержание нафтеновых и парафиновых углеводородов, поэтому часто ограничиваются указанием их суммарного содержания. Такой анализ может быть выполнен в течение одного дня, при необходимости его можно сочетать с определением ароматических углеводородов криоскопическим методом.

Может быть также использована предложенная недавно простая методика, сочетающая адсорбционный анализ с применением флуоресцирующего индикатора для определения ароматических углеводородов с анилиновым методом — для расчета содержания нафтенов [66]. Производят всего две аналитические операции: хроматографирование в капиллярной колонке (количество образца 0,5—2 мл) и определение анилиновой точки исходного топлива (2 мл). Адсорбент — силикагель заранее пропитывают флуоресцирующим индикатором (готовится из тяжелых остатков или смол радаевской нефти), к которому добавляют обычный краситель — судан. Топливо вводят в колонку с адсорбентом и смывают судан 10 мл изопропилового спирта.

Движение жидкости ускоряют давлением воздуха или азота. Слой судана показывает границу образца, что позволяет измерить высоту слоя адсорбента, занятого топливом. Затем освещают колонку ультрафиолетовыми лучами и измеряют длину флуоресцирующего (голубым светом) слоя ароматических углеводородов. По соотношению этих слоев рассчитывают содержание ароматических углеводородов; имея эту цифру и значение анилиновой точки топлива, рассчитывают анилиновую точку парафино-нафтеновой части, а отсюда — содержание нафтенов. Метод рекомендуют для анализа бензинов и керосинов. За один день можно анализировать 10—14 образцов.

В большинстве случаев лучше ограничиться хотя и неточной, но быстрой характеристикой углеводородного состава, чем выпол-

нять обширный и тоже неточный анализ. Когда же требуются более подробные и достоверные сведения, необходимо обращаться к методам детализированного исследования (газо-жидкостная хроматография, спектральный анализ), так как затраченный труд и в этом случае окупается точностью и полнотой результата.

С использованием газо-жидкостной хроматографии индивидуальный углеводородный состав бензина можно определить даже за короткое время. Для углеводородов до C_8 включительно существует методика [58], позволяющая провести этот анализ за 6—8 ч (см. стр. 212).

Анализ автомобильных бензинов. По сравнению с авиационными автомобильные бензины имеют более сложный углеводородный состав вследствие наличия значительных количеств непредельных углеводородов и более высокой температуры конца кипения. Для углубленного исследования индивидуального углеводородного состава таких бензинов приходится применять еще более сложные методы анализа [1, 91, 93].

Основная трудность состоит в разделении непредельных и ароматических углеводородов. Для этого применяют хроматографию на более активных адсорбентах или с бóльшим соотношением адсорбент : топливо либо сочетают обычную хроматографию с гидрированием непредельных углеводородов. В этом случае последовательность анализа такова. Бензин разгоняют на фракции, фракцию без ароматических углеводородов исследуют по физическим константам и спектральными методами, затем гидрируют углеводороды и повторяют то же исследование. Сопоставление данных позволяет более точно, чем по одному анализу исходной фракции, установить строение присутствующих в ней непредельных углеводородов.

Фракцию, содержащую ароматические углеводороды, подвергают четкой хроматографии с количественным отделением всех групп углеводородов, что удается, как правило, при повторном разделении промежуточных фракций, полученных при первой хроматографии. Ароматические углеводороды при этом включают и алкиленароматические. Затем выделенные группы углеводородов анализируют, как и в случае авиационных бензинов, — спектральными методами, четкой ректификацией и определяют физические характеристики. Предельную часть можно подвергнуть дегидрогенизационному катализу с последующим отделением (хроматографией) ароматических углеводородов, полученных из шестичленных нафтенгов, и их идентификацией. Ароматическую фракцию анализируют до и после избирательного гидрирования непредельных связей и, сопоставляя результаты, определяют строение алкиленароматических углеводородов.

По другому варианту промежуточные фракции, полученные при первой хроматографии, характеризуют по физическим константам, подному (бромному) числу и спектральными методами. Эти фракции (их может быть две) представляют собой смесь предельных и

непредельных углеводородов (первая промежуточная фракция) и смесь непредельных неароматических с ароматическими углеводородами (вторая промежуточная фракция); в обычных условиях можно провести четкое отделение всех ароматических углеводородов, т. е. с получением только одной — неароматической промежуточной фракции.

Эту фракцию (или фракции) анализируют спектральными методами и по физическим характеристикам, гидрируют для насыщения двойных связей и вновь анализируют. Этими определениями, не столько сложными, сколько длительными, удается практически полностью охарактеризовать углеводородный состав бензина.

Однако такой анализ доступен единичным лабораториям, поэтому наиболее широко применяются схемы определения группового углеводородного состава. К автомобильным бензинам применимы те же методы, что и к авиационным: анилиновый метод (с поправкой на содержание непредельных углеводородов на основе иодного числа фракций) и метод суммарного определения ароматических и непредельных углеводородов по результатам сульфирования с расчетом непредельных углеводородов по иодному числу. Определение парафиновых и нафтеновых углеводородов также не отличается от определения их в авиационных бензинах.

Анализ автомобильных бензинов полезно дополнить характеристикой содержания диеновых углеводородов по малеиновому числу. Зная их содержание, можно внести коррективы в расчет количества непредельных углеводородов по иодному числу.

Для установления группового углеводородного состава автомобильного бензина применяют и другую последовательность операций [9]. Бензин разгоняют на фракции соответственно ароматическим углеводородам и каждую фракцию обрабатывают полухлористой серой для количественного удаления непредельных углеводородов. В остатке находят ароматические углеводороды сульфированием и в предельной части — относительное содержание нафтеновых и парафиновых углеводородов анилиновым методом или по удельной рефракции и рефрактометрической разности.

Эту схему можно также упростить, если не пользоваться анилиновым методом. Тогда не требуется предварительная разгонка на фракции и полухлористой серой обрабатывают весь бензин. Затем ароматические углеводороды можно определить сульфированием или криоскопией, а также хроматографически. Предельные углеводороды анализируют по физическим характеристикам. В отношении точности их определения приходится только повторить уже сделанные оговорки.

Анализ реактивных и дизельных топлив. Индивидуальный углеводородный состав среднестиллятных топлив (керосиновых и газойлевых фракций) определить гораздо труднее, чем бензинов, вследствие огромного числа возможных изомеров высокомолекулярных углеводородов и недостаточной изученности их физико-химических характеристик.

Вследствие сложного строения высших углеводов в них сочетаются свойства углеводов различного химического типа, например, и ароматического ядра, и длинной боковой цепи, поэтому при химических реакциях такие углеводороды проявляют соответственно свойства и тех, и других углеводов. Следовательно, возможность разделения высокомолекулярных топлив на группы углеводов химическими способами значительно снижается.

Для более углубленного детализированного исследования углеводородного состава реактивных и дизельных топлив [32, 94] применяют те же методы, что и для бензинов, но учитывают указанные особенности состава. Наиболее плодотворные результаты получены при помощи хроматографии, которая из современных методов анализа среднестиллятных топлив является самым надежным.

Для детализированного исследования реактивных и дизельных топлив их разделяют хроматографически на силикагеле тонкого помола (65—150 меш) с выделением фракций предельных углеводов — парафиновых и нафтеновых в смеси, моноциклических ароматических, бициклических ароматических и высших ароматических [54, 95]. Если предварительно отделены смолистые вещества на более грубом порошке адсорбента (28—65 меш — силикагель или окись алюминия), все углеводороды вытесняют изопентаном (или петролейным эфиром). После характеристики выделенных ароматических фракций по физическим константам их подвергают четкой ректификации и по возможности масс-спектральному анализу. Для идентификации бициклических ароматических углеводов дополнительно можно использовать газо-жидкостную хроматографию или пикратный метод.

Предельные углеводороды топлив, выделенные при хроматографии, обрабатывают карбамидом для отделения нормальных парафиновых углеводов или разделяют при помощи молекулярных сит. Затем нормальные парафиновые углеводороды подвергают четкой ректификации. Дополнительно для их идентификации можно найти температуру кристаллизации узких фракций. Оставшуюся смесь изопарафиновых и нафтеновых углеводов можно разделить на активированном угле и анализировать газо-жидкостной хроматографией.

С выделенными ароматическими углеводородами поступают так же, как и при первой хроматографии, а предельную часть разделяют на узкие фракции четкой ректификацией и углеводороды идентифицируют по физическим характеристикам и, если можно, по масс-спектрам. Масс-спектральный анализ, как указывалось, используют для анализа среднестиллятных топлив по типам углеводов, в частности для того, чтобы определить содержание узких групп углеводов специфического строения (см. табл. 66).

Предельную часть топлив можно разделять также обработкой тиокарбамидом для выделения изопарафинов или для отделения бициклических нафтенов, а также исследовать при помощи газо-жидкостной хроматографии, в том числе с использованием цеолитов.

Анализ узких фракций углеводов, выделенных при описанных операциях, дополняют определением элементарного состава, что в сочетании с молекулярным весом служит для уточнения средней формулы данной смеси изомеров или индивидуального углеводорода.

Имеются методы хроматографического разделения нафтеновых и парафиновых углеводов, например, на активированном угле или цеолитах [53, 65, 96]. Предельную часть топлива, выделенную при первой его хроматографии на силикагеле, подвергают хроматографии на активированном угле или другом адсорбенте. Выделенные парафиновые и нафтеновые углеводороды (или их концентраты) анализируют, как описано выше, но с большей достоверностью. Такой анализ целесообразен при возможности выделения хотя бы одной из групп предельных углеводов в чистом виде. То же можно отнести и к термической диффузии.

При наличии в топливе значительных количеств непредельных углеводов (например, реактивное топливо с компонентами крекинга или газойли каталитического крекинга) хроматографический анализ затрудняется, так как непредельные углеводороды концентрируются на границе предельных и ароматических фракций. Увеличивая соотношение адсорбент : топливо до 10 : 1 (при анализе керосина), можно выделить в чистом виде предельные углеводороды топлива, концентрат (90%-ный) неароматических непредельных углеводов и ароматические углеводороды, сопровождаемые алкиленароматическими.

Непредельные углеводороды из топлив типа керосина могут быть отделены реакцией с уксуснокислой ртутью (*n*-олефины количественно). При анализе таких топлив можно успешно использовать также избирательное гидрирование непредельных углеводов и устанавливать их строение по физическим характеристикам топлива или его фракций до и после гидрирования, как это описано выше для бензинов.

Для определения группового углеводородного состава реактивных и дизельных топлив используют те же методы, что и для анализа бензинов (анилиновый метод, суммарное определение непредельных и ароматических углеводов по сульфированию, криоскопический метод определения ароматических углеводов, относительная характеристика содержания парафиновых и нафтеновых углеводов по удельной рефракции или другим физическим константам). Точность такого анализа еще меньше, чем для бензинов, поскольку само понятие «группа углеводов» в случае высокомолекулярных топлив весьма условно.

Для определения группового углеводородного состава реактивных и дизельных топлив используют упрощенные хроматографические методы, например разделение топлива на предельную и ароматическую части простой перколяцией через слой адсорбента. После отделения предельной части (с изопентаном в качестве подвижного растворителя) ароматические углеводороды не разделяют на фракции,

а выделяют суммарно, вытесняя их полярным десорбентом (метиловым или этиловым спиртом). По весовому соотношению полученных фракций судят о групповом углеводородном составе топлива.

Групповой хроматографический анализ проводят также в колонке с непрерывным отгоном подвижного растворителя (изопентана), устройство и техника работы с которой описаны в литературе [67, 68].

Определение групп углеводородов в реактивных и дизельных топливах дополняют обычно структурным (кольцевым) анализом, так как это позволяет полнее охарактеризовать смешанное строение углеводородов таких топлив. Структурный состав углеводорода [43] выражает соотношение в нем колец (ароматических, нафтеновых) и боковых парафиновых цепей (в %, в расчете на общее число атомов углерода в молекуле или в долях на молекулу).

Например, структурный состав этилтетрагидронафталина [7] исчисляется 48% ароматических колец (C_6H_4), 34% нафтеновых (C_4H_7) и 18% парафиновых боковых цепей (C_2H_5). При расчете на количество атомов углерода его структурный состав следующий: 50% в ароматических кольцах (C_6 из общего числа C_{12}); 33% в нафтеновых (C_4) и 17% в парафиновых боковых цепях (C_2); при расчете в долях на молекулу общее число колец 1,67, ароматических 1,0, нафтеновых 0,67.

Для расчета структурного состава смесей углеводородов используют зависимости физических констант углеводородов (анилиновой точки, плотности, показателя преломления, удельной рефракции, интерцента рефракции и т. д.) от строения углеводородов. Все эти зависимости получены эмпирически на основании анализа большого числа (до 200 и более) нефтяных фракций, выкипающих выше бензина, и сопоставления структурного состава, рассчитанного по выведенным формулам, со структурным составом тех же фракций, полученным непосредственным его определением, т. е. прямым методом.

Непосредственное определение структурного состава заключается в определении количества водорода, поглощаемого исследуемым продуктом при каталитической гидрогенизации содержащихся в нем ароматических углеводородов, и в расчете по этому количеству* и средней формуле продукта до и после гидрогенизации относительного содержания ароматических и нафтеновых колец. Содержание парафиновых структур определяют по разности [1, 7, 77, 97]. Для расчета структурного состава смеси «прямым методом» необходимо определить экспериментально содержание водорода и молекулярный вес продукта до и после гидрогенизации. По данным анализа исходной фракции устанавливают ее эмпирическую формулу, а по данным анализа той же фракции после гидрогенизации — эмпирическую формулу продукта без ароматических углеводородов и увеличение содержания водорода при гидрогенизации.

* Анализ применим к смесям, не содержащим непредельных углеводородов.

Таблица 67. Формулы для расчета структурного состава смесей углеводородов по методу $n-d-M$ [77]

Вычисляемая величина	Формула для вычисления	Обозначения
Константы уравнений (3) — (6) и (9) — (12)	$v = 2,51(n - 1,4750) - (d - 0,8510) \quad (1)$ $w = (d - 0,8510) - 1,11(n - 1,4750) \quad (2)$	v и w — константы последующих уравнений; n и d — соответственно показатель преломления и плотность исследуемой смеси; 1,4750 и 0,8510 — те же характеристики для гипотетического углеводорода
Содержание углерода в ароматических структурах, %	<p>Если v величина положительная, то</p> $C_a = 430v + 3660 \frac{1}{M} \quad (3)$ <p>Если v величина отрицательная, то</p> $C_a = 670 + 3660 \frac{1}{M} \quad (4)$	M — молекулярный вес смеси
Содержание углерода в циклических структурах, %	<p>Если w величина положительная, то</p> $C_{\text{кол}} = 820w - 3S + 1000 \frac{1}{M} \quad (5)$ <p>Если w величина отрицательная, то</p> $C_{\text{кол}} = 1440w + 3S + 10600 \frac{1}{M} \quad (6)$	S — содержание серы, %
Содержание углерода в нафтеновых циклических структурах, %	$C_n = C_{\text{кол}} - C_a \quad (7)$	
Содержание углерода в парафиновых структурах (углеводороды и боковые цепи), %	$C_p = 100 - C_{\text{кол}} \quad (8)$	
Число ароматических колец на среднюю молекулу смеси	<p>Если v величина положительная, то</p> $K_a = 0,44 + 0,055Mv \quad (9)$ <p>Если v величина отрицательная, то</p> $K_a = 0,44 + 0,080Mv \quad (10)$	
Общее число колец на среднюю молекулу смеси	<p>Если w величина положительная, то</p> $K_o = 1,33 + 0,146M(w - 0,005S) \quad (11)$ <p>Если w величина отрицательная, то</p> $K_o = 1,33 + 0,180M(w - 0,005S) \quad (12)$	
Число нафтеновых колец на среднюю молекулу смеси	$K_n = K_o - K_a \quad (13)$	

Каждый атом углерода ароматического кольца при гидрогенизации присоединяет один атом водорода, отсюда можно подсчитать содержание углерода в ароматических структурах подвергшегося гидрогенизации продукта (в %):

$$C_a = \frac{(n' - n) 100}{C}$$

где n — число атомов водорода в средней формуле исходного продукта; n' — число атомов водорода в средней формуле продукта после гидрогенизации; C_a — содержание углерода в ароматических структурах исходного продукта; C — число атомов углерода в средней формуле исходного продукта.

Число нафтеновых колец в гидрированном продукте (а следовательно, общую сумму ароматических и нафтеновых колец в исследуемой смеси) можно подсчитать по содержанию в нем водорода и молекулярному весу продукта. Содержание водорода во всех предельных углеводородах определяют по формуле

$$n' = 2C' + 2 - 2K$$

где n' — число атомов водорода в средней формуле продукта после гидрогенизации; C' — число атомов углерода в этой же формуле; K — число колец в гидрированном продукте (на каждое кольцо число атомов водорода в предельном углеводороде уменьшается на 2).

Вычитая из общего содержания углерода в кольцах (по числу колец в гидрированном продукте) содержание его в ароматических структурах, устанавливают содержание углерода в нафтеновых кольцах в исходном продукте. Содержание углерода в парафиновых цепях вычисляют по разности от 100%.

Этот классический метод непосредственного определения структурного состава практически невыполним в обычных лабораториях, так как требует большой затраты квалифицированного труда. Поэтому и появились многочисленные варианты структурно-группового (кольцевого) анализа, основанные на определении физико-химических показателей исследуемых смесей углеводородов по результатам прямого метода. Подробное описание и сопоставление этих методов дано в работах [1, 7, 77].

Наиболее распространен метод $n-d-M$ [77, 98], явившийся результатом уточнения предложенных ранее методов расчета структурного состава фракций по удельной рефракции, плотности и т. д. Все эти расчеты основаны на линейной зависимости содержания водорода от удельной рефракции углеводородов, откуда вытекает и возможность линейной зависимости, связывающей содержание водорода, показатель преломления и плотность, а по содержанию водорода и молекулярному весу, как указывалось, можно рассчитать структурный состав смеси.

При сопоставлении структурного состава многих фракций, полученного при помощи их гидрогенизации, и физических свойств этих фракций (показателя преломления, плотности и молекулярного веса) были установлены их линейные зависимости, выражаемые уравнениями:

$$C = \frac{a}{M} + b \Delta d + c$$

или

$$K = a' + b' M \Delta d + c' M \Delta n$$

где C — содержание углерода в циклической структуре, %; K — число колец на среднюю молекулу смеси; M — молекулярный вес смеси; a, b, c, a', b', c' —

константы уравнений; Δd и Δn — разность между экспериментально найденными значениями соответственно плотности и показателя преломления исследуемой смеси и тех же характеристик для гипотетического нормального парафинового углеводорода с бесконечным числом групп C_nH_{2n} , находящегося в жидком состоянии (d_∞ , n_∞). Эти значения получены подсчетом по уравнениям на основании графиков зависимости плотности и показателя преломления от величины, обратной молекулярному весу, которые представляют собой для углеводородов различных гомологических рядов прямые линии, сходящиеся в одной точке, характеризующей гипотетический углеводород. Эти величины, подсчитанные для метода $n - d - M$, составляют: $n_\infty = 1,4750$ и $d_\infty = 0,8510$. После преобразования и подстановки числовых значений формулы для расчета структурного состава по методу $n - d - M$ приобретают вид, приведенный в табл. 67. Для облегчения расчета составлены номограммы, которые можно найти в работе [77, 152] и в руководствах [7].

По данным авторов [77], метод пригоден для анализа нефтяных фракций, выкипающих выше бензина и содержащих не более 2% серы, 0,5% азота и 0,5% кислорода. Применение метода ограничено также для фракций, не содержащих непредельных углеводородов и не слишком богатых ароматическими структурами. Высокая точность получается при содержании углерода в ароматических структурах не более 1,5 по отношению к углероду в нафтеновых структурах и при общем количестве углерода в циклических структурах не более 75%.

Проверка [98] показала применимость метода $n - d - M$ для анализа керосиновых и дизельных фракций, полученных из сернистых нефтей. При этом в порядок расчета и методику анализа внесены некоторые изменения. Ниже приведена схема анализа и расчета для реактивных и дизельных топлив, рекомендуемая Казанским филиалом АН СССР [98].

1. Определяют n_{20}^20 , ρ_{20}^{20} , молекулярный вес и содержание серы для анализируемого топлива и того же топлива, освобожденного от ароматических углеводородов сульфированием* (в деароматизированной части топлива сера отсутствует).

2. По полученным экспериментальным данным рассчитывают (см. табл. 67): w — по формуле (2) для исходного топлива и деароматизированной его части; K_0 — общее число колец в молекуле исходного топлива, пользуясь экспериментальными значениями n , d и M для исходного топлива и формулами (11) или (12) в зависимости от значения w ; $K_{\text{нн}}$ — число нафтеновых колец в насыщенной (деароматизированной) части топлива, пользуясь экспериментальными значениями n , d и M для деароматизированного топлива и формулами (11) или (12) в зависимости от значения w .

3. Полученное значение числа нафтеновых колец в насыщенной части ($K_{\text{нн}}$) пересчитывают на исходное топливо (по результатам сульфирования или деароматизации хроматографией) по формуле:

$$K'_{\text{нн}} = \frac{K_{\text{нн}}(100 - a)}{100}$$

где a — количество сульфлирующихся соединений в топливе (или ароматических, отделенных и при хроматографии), %.

* Можно деароматизировать топливо хроматографией, но в этом случае надо проверять и удаление серы.

4. Находят $K_{a+на}$ — число ароматических и нафтенно-ароматических колец по разности между общим числом колец и числом чисто нафтяных колец:

$$K_{a+на} = K_o - K_{нн}$$

Аналогично определяют долю углерода в общих циклических структурах в чисто нафтяных структурах и (по разности) в ароматических и комбинированных структурах. Для этого проводят следующие подсчеты (см. табл. 67):

1. Вычисляют содержание углерода во всех циклических структурах ($C_{кол}$) для исходного топлива, пользуясь значением w по формуле (2), подсчитанным по n и d для исходного топлива, и экспериментальным значением M для исходного топлива; в зависимости от значения w пользуются формулой (5) или (6), при расчете вносят поправку на содержание серы, согласно этим формулам.

2. Вычисляют содержание углерода в чисто нафтяных кольчатых структурах ($C_{нн}$), пользуясь значением w , подсчитанным по характеристикам насыщенной части топлива, молекулярного веса, экспериментально установленного для насыщенной части топлива, и формулами (5) или (6) в зависимости от значения w , но без введения поправки на серу*:

$$C_{нн} = 820w_n + 1000 \frac{1}{M_n} \quad (5)$$

ИЛИ

$$C_{нн} = 1440w_n + 10\,600 \frac{1}{M_n} \quad (6)$$

3. Пересчитывают на исходное топливо полученное содержание углерода в нафтяных структурах насыщенной части по результатам деароматизации:

$$C'_{нн} = \frac{C_{нн}(100-a)}{100}$$

где a — количество отделенных при деароматизации соединений.

4. Вычисляют по разности содержание углерода в ароматических и нафтенно-ароматических структурах:

$$C_{a+на} = C_{кол} - C_{нн}$$

5. Подсчитывают содержание углерода в парафиновых структурах (углеводороды и боковые цепи) по разности от 100%:

$$C_{п} = 100 - C_{кол}$$

Таким образом, необходимо произвести следующее.

Экспериментальные определения:

а) для исходного топлива — показатель преломления, плотность, молекулярный вес, содержание сульфидируемых соединений или ароматических углеводородов (хроматографией), а также серы;

б) для деароматизированного топлива — показатель преломления, плотность, молекулярный вес, содержание серы (если ароматические углеводороды отделены хроматографией).

Расчеты:

а) для исходного топлива — w , K_o , $C_{кол}$, $C_{a+на}$, $C_{п}$;

б) для деароматизированного топлива — w , $K_{нн}$ и $C_{нн}$ (на деароматизированное топливо), $K_{нн}$ и $C_{нн}$ (на исходное топливо).

Методами определения структурно-группового состава можно сравнительно быстро получить характеристику углеводородных групп топлива. Имеются варианты структурного анализа и для топлив, содержащих непредельные углеводороды [77, 99]. Однако

* Если деароматизацию осуществляли на адсорбенте и в насыщенной части топлива содержится сера, необходимо также внести соответствующую поправку.

все методы, кроме непосредственного определения структурного состава по поглощению водорода, довольно приблизительны, и их применение ограничивается анализом смесей, исследованных при разработке методики.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕУГЛЕВОДОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ТОПЛИВАХ

Химический состав топлив характеризуется содержанием в них не только углеводов того или иного типа, но и неуглеводородных соединений, поэтому анализ топлива не может быть ограничен определением лишь его углеводородных составляющих.

Однако установление содержания в топливе неуглеводородных соединений очень затруднительно ввиду сложности и разнообразия их строения и очень малых концентраций в топливе. Не имея возможности рассмотреть подробно методы анализа неуглеводородных составляющих топлив, отсылаем читателей к имеющимся по этому вопросу обзорам [1, 8, 100].

Ниже затронуты только те методы, которые можно рекомендовать для оценки отдельных групп неуглеводородных соединений топлив, оказывающих заметное влияние на их эксплуатационные свойства, или те, которые, несмотря на их широкое распространение, нельзя признать удачными для этой цели.

Определение сернистых соединений. Сернистые соединения топлив, как вещества химически активные, склонны к взаимодействию с различными реагентами, что широко используется для аналитических целей. Как соединения полярные, они могут быть извлечены из смеси с углеводородами при помощи растворителей или адсорбентов. Для детализированного исследования индивидуальных сернистых соединений, как и для анализа углеводов, используют комбинации хроматографии, избирательного растворения, четкой ректификации и спектрального анализа. В качестве адсорбентов применяют главным образом окись алюминия, в качестве химических реагентов и растворителей — серную кислоту, жидкий сернистый ангидрид и др. Эти же операции можно успешно сочетать с окислением сернистых соединений или с восстановлением их [4, 101].

В последние годы изучению сернистых соединений нефти, в том числе и топливных фракций, посвящена серия серьезных исследований [4, 102—104]. Для характеристики сернистых соединений топлива предложены методы определения содержания [1, 7, 8, 100] сероводорода, элементарной серы, меркаптанов, сульфидов и дисульфидов; остальные сернистые соединения оценивают суммарно в виде «остаточной серы», к которой относятся и все погрешности анализа (неполное определение той или иной группы соединений, потери).

Известно несколько схем такого анализа, имеющих преимущества и недостатки [8, 104, 108].

Наиболее удачной следует считать схему потенциометрического определения основных групп сернистых соединений [13, 105] по

ГОСТ 9558—61. Метод требует наличия одного лампового потенциометра с сульфидсеребряным, а также платиновым и каломельным электродами. Потенциометрическое титрование используют как для непосредственного определения сернистых соединений той или иной группы, так и для контроля полноты их удаления.

В аналитической практике повседневный интерес представляет определение в топливе активных сернистых соединений. Ниже приведены имеющиеся для этого качественные и количественные методы.

Сероводород в топливах должен отсутствовать, поэтому для контроля применяют качественные реакции. Долгое время для этого служила проба на свинцовую бумажку.

Топливо встряхивают с 2%-ным раствором едкого натра, водно-щелочную вытяжку в пробирке подкисляют серной кислотой и при слабом нагревании вносят в выделяющиеся пары влажную бумажку, пропитанную уксуснокислым свинцом. В присутствии сероводорода бумажка чернеет из-за образования сернистого свинца. Можно применять также влажную бумажку, пропитанную хлорным железом и дающую синее окрашивание.

Присутствие сероводорода можно также установить потенциометрически по ГОСТ 11064—64 [13], определив разность потенциалов до и после обработки топлива раствором щелочи (потенциал 100 и более указывает на присутствие сероводорода).

Качественной пробой на сероводород и элементарную серу является испытание на медной пластинке по ГОСТ 6321—52 [13].

В топливо погружают медную пластинку стандартных размеров ($40 \times 10 \times 2$ мм), тщательно подогретую, и выдерживают в нем в течение 3 ч при 50 или 100° С (для реактивных топлив).

При повышенной температуре медная поверхность очень чувствительна к воздействию элементарной серы и сероводорода, и этой пробой при 100° С можно обнаружить по изменению цвета пластинки 0,00001% серы и 0,00003% сероводорода [8]. Меркаптаны в таких условиях реагируют лишь слегка, остальные сернистые соединения не изменяют цвет медной поверхности. Американские стандарты на топливо предусматривают испытание на медную пластинку как единственный метод контроля за содержанием элементарной серы в реактивных топливах.

Качественной реакцией на элементарную серу (и сероводород) служит также ртутная проба. Этот анализ заключается во взаимодействии топлива с металлической ртутью при комнатной температуре. Реакция может служить и для быстрой количественной оценки содержания элементарной серы.

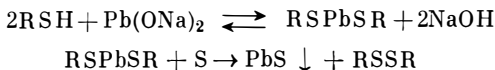
К 100 мл топлива добавляют 1 мл ртути и встряхивают в течение 2 мин, после чего топливо сразу переносят на воронку с бумажным фильтром, фильтр высушивают и оценивают интенсивность его загрязнения образовавшейся сернистой ртутью (топливо перед испытанием должно быть освобождено от механических загрязнений). На все испытание требуется 5 мин.

Как сероводород, так и элементарная сера недопустимы в топливе, поскольку они могут вызвать тяжелые коррозионные повреждения топливной аппаратуры, ведущие к аварии двигателей.

В зарубежных и отечественных стандартах количественное определение элементарной серы в топливах не предусмотрено.

Меркаптаны определяют качественными реакциями с плюмбитом натрия * и с элементарной серой [8]. Анализ основан на взаимодействии меркаптанов с плюмбитом натрия, сопровождающимся образованием меркаптидов свинца; при добавлении серы меркаптиды образуют дисульфиды и сернистый свинец, который окрашивает в темный цвет порошок серы, располагающийся на поверхности щелочного раствора.

Основные реакции следующие:



Реакции очень чувствительны к меркаптанам и сероводороду: они обнаруживают 0,0004—0,0005% меркаптанов и 0,0006% сероводорода [8]. При необходимости определения только меркаптанов сероводород предварительно удаляют хлористым кадмием.

Для количественного определения меркаптанов в топливах существует несколько методов: медноаммиачный (ГОСТ 6975—57), аргентометрический (принят в качестве стандартного в США, D1219—61 [12]) и аргентометрический с потенциометрическим (ГОСТ 9558—60) или амперометрическим титрованием [12, 13].

Определение меркаптанов аммиачным раствором серноокислой меди [13] основано на взаимодействии меркаптанов с медью, сопровождающимся образованием меркаптидов меди. При этом синий раствор серноокислой меди обесцвечивается, что служит показателем конца реакции. Чувствительность метода до 0,0005% меркаптановой серы; такое же расхождение допускается для параллельных определений. Установлено, что вследствие окисления в условиях метода иногда часть наиболее активных меркаптанов не определяется [109].

Метод определения меркаптанов потенциометрическим титрованием азотнокислым аммиаком серебра [12, 105] является стандартным для дизельных топлив, но применим и к топливам других типов**. Метод основан на взаимодействии меркаптанов и иона серебра с образованием малодиссоциированных меркаптидов. По кривой потенциометрического титрования интерполяцией определяют расход раствора серебра, соответствующий содержанию меркаптанов.

Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений 0,0004—0,0020% в зависимости от содержания меркаптанов. Метод позволяет количественно определять содержание меркаптановой серы до 0,0004% и устанавливать (по потенциалу) их наличие при концентрациях на порядок меньше.

* Для приготовления раствора плюмбита натрия 125 г едкого натра растворяют в 500 мл подогретой до 60° С воды, добавляют 60 г оксид свинца («свинцовый глет») и оставляют на сутки, периодически перемешивая. После отстаивания прозрачный раствор декантируют, перед употреблением фильтруют.

** Входит в ГОСТ 16564—71 на реактивное топливо РТ.

В зарубежных стандартах [12] для количественного определения меркаптановой серы в топливах предусмотрены три метода, различающиеся техникой анализа, но основанные на взаимодействии меркаптанов с азотнокислым серебром, сопровождающемся образованием меркаптида серебра. Конец реакции определяют при помощи индикатора цвета (метод D1219—61) или приборов для амперометрического или потенциометрического титрования (метод D1323—62). Метод предназначен для определения меркаптановой серы в концентрации 0,0003—0,01%; сероводород предварительно удаляют, другие сернистые соединения, в том числе элементарная сера в количестве до 0,0005%, анализу не мешают.

В методе титрования с индикатором цвета применяют 0,025 н. водный раствор нитрата серебра, добавляя его в избытке, который оттитровывают 0,025 н. раствором тиоцианата аммония в присутствии индикатора — железоаммиачных квасцов [12].

При амперометрическом титровании применяют 0,01 н. водный раствор азотнокислого серебра, который готовят перед анализом разбавлением 0,1 н. раствора. Конец титрования устанавливают по быстрому возрастанию показаний амперметра и определяют графически по диаграмме титрования.

При потенциометрическом титровании реагирующим раствором служит 0,01 н. раствор азотнокислого серебра в изопропиловом спирте, который также готовят перед анализом разбавлением 0,1 н. раствора. Титруют в растворителе (спиртовом растворе ацетата натрия, содержащем ледяную уксусную кислоту), который перед анализом продувают азотом для удаления растворенного кислорода. Конец титрования устанавливают по скачку потенциала и определяют по кривой титрования расход раствора и соответствующее ему количество меркаптановой серы.

Из описанных методов для определения меркаптановой серы наиболее точными и чувствительными являются методы потенциометрического титрования. Методы с титрованием без приборов значительно проще и доступны для любой лаборатории, но менее точны. Из них следует предпочесть метод с азотнокислым серебром и обратным титрованием тиоцианатом аммония, так как медноаммиачный метод значительно уступает ему в точности и удобстве.

Суммарное содержание сернистых соединений (в % серы) определяют сжиганием топлива в лампе, кварцевой трубке или бомбе. Наиболее употребительные первые два из них. Во всех случаях серу, сгоревшую до окислов, определяют в виде кислот и проводят соответствующий расчет. Различия состоят в аппаратурном оформлении и технике сжигания.

Ламповый метод (ГОСТ 1771—48) [13] прост, удобен и относительно точен. Его можно рекомендовать в тех случаях, когда анализируемое топливо имеется в достаточном количестве, так как для получения надежного результата требуется сжечь 2—15 мл топлива (в зависимости от содержания в нем серы). На результаты особенно сильно влияет состав воздуха в лаборатории и полнота сгорания топлива. В зарубежных стандартах (метод D1266-IP-107) [12] предусмотрено сжигание топлива в среде газа регламентированного состава (70% двуокиси углерода и 30% кислорода). Полнота превращения серы в серный ангидрид обеспечивается применением в адсорберах окислителя — перекиси водорода (30%-ный раствор

разбавляют водой в соотношении 1 : 19). Образовавшуюся серную кислоту определяют ацидометрически (титрованием содой, едким натром) или взвешиванием при осаждении хлористым барием. С применением описанного метода можно определить в топливе от 0,002% серы.

Если топлива очень мало, можно определить в нем содержание серы при помощи микрометодов. Для этой цели удобен метод сжигания в кварцевой трубке с последующим окислением окислов серы до серного ангидрида перекисью водорода [110]. Для анализа достаточно 10—20 мг топлива.

Определение выполняют на аппаратуре для элементарного анализа. Навеску топлива в кварцевом стаканчике сжигают в кварцевой трубке с отогнутым капилляром. В конце трубки имеется стеклянная спираль (молибденового стекла), которая прилегает к стенкам трубки, но свободно в ней передвигается; спираль служит для увеличения поверхности контакта газов сгорания с окислителем, так как ее предварительно смачивают перекисью водорода. Образовавшуюся серную кислоту оттитровывают 0,01 н. водным раствором едкого натра с индикатором метиловый красный (переход цвета от малинового к лимонно-желтому).

Метод позволяет определять серу в пределах точности микроанализа 0,1—0,2%. Его следует предпочесть другим методам в лабораториях, где имеется аппаратура для микроанализа (полумикроаналитические весы и печи для сжигания).

Для определения в топливах очень малых количеств серы (до 0,0002%) можно использовать проточный метод сжигания больших количеств топлива при 1000° С с последующим определением серы в виде мути серноокислого бария нефелометрически [111]. Недавно ВНИИНефтехимом предложен метод, основанный на восстановлении органически связанной серы (на никеле Ренея) в сульфид никеля, разложении сульфида кислотой и титрометрическом определении выделившегося сероводорода раствором уксуснокислой ртути. Этот метод пригоден для топлив, не содержащих непредельных углеводородов и смолистых соединений (например, для топлив гидроочистки).

Определение кислородсодержащих соединений. Кислородсодержащие соединения — кислоты, фенолы, спирты, эфиры, перекиси можно извлекать из топлива адсорбентом или растворителем и затем определять их содержание из полученного концентрата либо непосредственно в топливе. Первый способ точнее, но сложнее и длительнее. Количество кислородсодержащих соединений, как правило, выражают в виде условных чисел (кислотного, перекисного, эфирного и др.), поскольку молекулярный вес их обычно неизвестен.

Существует много методов определения этих чисел [1, 112], каждый из которых имеет преимущества и недостатки: метод, удачный для анализа одного топлива, может быть непригодным для другого. Мы остановимся на тех методах, которыми чаще пользуются в практике исследования вследствие их простоты, доступности и относительно высокой точности.

Методы определения и выделения карбоновых (нафтенowych) кислот широко известны [1, 5, 6, 113].

Стандартный метод определения кислот в топливе через его кислотность или кислотное число заключается в обработке определенного количества топлива спиртом или спирто-водной смесью при кипячении (с обратным холодильником) для извлечения из него кислот и в оттитровании их спиртовым раствором щелочи (с индикатором цвета по ГОСТ 5985—59 или потенциометрически по ГОСТ 1784—47) [13].

Карбоновые кислоты можно не только определить, но и количественно выделять из топлив и исследовать аналогичным способом — обрабатывая топливо 3—10%-ным раствором щелочи (водным или спиртовым). Из щелочного раствора соли кислот экстрагируют (петролейным эфиром) и после отгонки растворителя получают свободные кислоты обработкой солей разбавленной кислотой (соляной, серной). При этом из топлива извлекаются все кислые соединения (кислоты, фенолы).

Для отдельного выделения фенолов и кислот последовательно обрабатывают топливо 6%-ным раствором соды и щелочи [1]. Фенолы как более слабые кислоты, не взаимодействуют с содой и извлекаются затем сильной щелочью. Такой обработке можно подвергнуть уже выделенные из топлива (щелочью) суммарные кислоты при температуре не выше 210° С [1] и затем разделить полученный дистиллят на нефтяные кислоты и фенолы. Фенолы в топливах можно определить весовым способом, как описано выше, либо с применением колориметрии, фидометрии или спектральных методов [114].

Для определения фенолов в бензинах, керосинах и дизельных топливах можно использовать их цветную реакцию с диазатированным *n*-нитроанилином [115]. Методика [116] заключается в извлечении фенолов щелочью, реакции щелочного экстракта с сернокислым *n*-нитрофенилдиазонием и в определении при помощи электрофотоколориметра интенсивности окраски раствора. Содержание фенолов вычисляют на основании показаний прибора по заранее построенной эталонной кривой (рис. 77). В кислой среде реакции диазосоединения с фенолами не протекает, поэтому важно тщательно соблюдать соотношение реагентов. Колориметрическими методами определения фенолов в топливах широко пользуются в ГДР, ФРГ, ЧССР.

При весовом определении фенолов в топливе необходимо брать для обработки щелочью значительно большее его количество (50 мл).

Фенолы, выделенные обработкой щелочью, извлекают эфиром (предварительно разложив феноляты соляной кислотой). Эфир отгоняют из тарированной посуды на водяной бане (лучше в токе азота). Как отмечалось, при этом находят сумму кислых продуктов (фенолов и кислот), а для отдельного определения необходимо сначала удалить кислоты (раствором соды). Для выделения фенолов из их смеси с кислотами можно применить этерификацию (метиловым или этиловым спиртом) в присутствии серной или соляной кислот [5], затем обработанную смесь выливают в холодную воду и, отделив водно-кислотный слой,

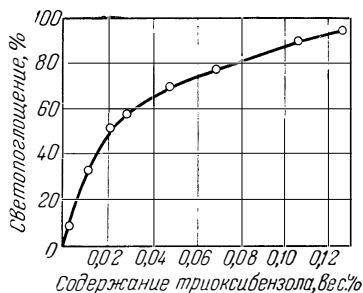


Рис. 77. Эталонная кривая для расчета содержания фенолов в топливах.

извлекают фенолы слабой щелочью. При высаливании щелочных мыл нефтяных кислот фенолы выделяются в виде граничного слоя между мылом и щелочным раствором, содержащим соль [5]. Этот метод также может служить для выделения фенолов.

Имеются и другие методы определения фенолов в топливах [114] — титрование алкоголятом натрия (в неводной среде), педометрический метод [117].

Кроме кислот и фенолов в топливах нет практически никаких природных кислородсодержащих соединений (не считая смолистых веществ, см. ниже). В окисленном (хранившемся) топливе образуются самые различные продукты последовательного окисления углеводов. Методы их исследования являются самостоятельной темой и здесь не рассматриваются. Их можно найти в работах [1, 83, 112, 118].

Определение азотистых соединений. Определение азотистых соединений в топливах не является анализом, контролирующим качество топлива, и не регламентируется никакими стандартами. Методы их определения служат целям исследования. Однако влияние азотистых соединений на свойства топлив весьма значительно, и полное определение их в топливах приобретает не только научный, но и практический интерес.

Для установления азотистых соединений служат химические, колориметрические и спектральные методы.

Общее количество азота в топливах находят сжиганием (объемный метод Дюма [119—121]) или через аммиак (метод Кьельдаля [120]). Первый более распространен, но пригоден только для определения 0,1—0,2% азота и не улавливает его следов.

По методу Кьельдаля азотистые соединения сначала превращают в бисульфат аммония обработкой концентрированной серной кислотой при температуре кипения анализируемого вещества в присутствии передатчиков кислорода (ртути, ее солей) или окислителей (бихромата калия, перекиси водорода). После охлаждения смесь обрабатывают избытком щелочи (в присутствии сульфида натрия, цинковой пыли) и отгоняют выделяющийся аммиак, который поглощается титрованным раствором кислоты. Избыток кислоты оттитровывают щелочью. Количественно в этих условиях переходят в аммиак главным образом амины, поэтому перед обработкой серной кислотой другие азотистые соединения восстанавливают до них.

Азотистые соединения можно определять в сумме, выделив их экстракцией избирательным растворителем (жидким серным ангидридом) или адсорбентом; они выделяются вместе с кислородсодержащими и сернистыми соединениями и ароматическими углеводородами. Азотистые соединения такими методами отделяются лучше, чем кислородсодержащие и сернистые, и могут быть сконцентрированы поэтому в соответствующих фракциях экстрактов [1].

Из топливных фракций азотистые основания выделяют в относительно чистом виде, обрабатывая топливо разбавленной (20—25%-ной) серной кислотой с последующим разложением их сульфатов раствором едкого натра. Выделенные основания экстрагируют подходящим растворителем и после его отгонки высушивают и взвешивают.

вают [1]. Азотистые основания находят также титрованием, в том числе потенциометрическим, кислотой (перхлорной).

Для определения суммарного содержания азота в топливах наиболее удобно сочетать адсорбционный и элементарный анализы: все азотистые соединения можно отделить адсорбентом (окисью алюминия, см. ниже) и в полученном концентрате найти содержание азота сжиганием. Затем количество его можно пересчитать на топливо, зная выход концентрата при адсорбционном разделении.

Для специальных исследований успешно применяют спектральные методы, позволяющие установить содержание азотистых соединений того или иного строения [153].

Определение смолистых веществ. Для определения смолистых веществ в топливе применяют главным образом методы, основанные на различии молекулярного веса и полярности молекул смол и углеводов. Различие в молекулярном весе позволяет отделить углеводороды от смол испарением, а высокая полярность молекул смолистых соединений определяет их повышенную склонность к извлечению избирательными растворителями и адсорбентами.

Для контроля за качеством топлив при производстве и хранении широко используют методы, основанные на испарении углеводов. Это методы определения фактических, или действительных, смол. Они утверждены стандартами в большинстве стран, в том числе отечественными стандартами (ГОСТ 1567—56 и ГОСТ 7489—58) [13].

Испарение топлива осуществляют при регламентированной (высокой) температуре в струе газа — воздуха или пара. При этом не происходит строго отделение углеводов от смол соответственно температурам их кипения. Поток газа способствует уносу части смолистых соединений с парами углеводов, а действие высокой температуры, особенно при продувке воздухом, обуславливает окисление углеводов и новообразование смолистых веществ во время анализа. Такие нежелательные процессы в значительно меньшей степени протекают при определении смол паровым методом (ГОСТ 8489—58) [13], который поэтому следует предпочесть, безусловно, для всех анализов.

Для определения смол можно пользоваться оптическими методами — измерять оптическую плотность или цвет топлива при помощи фотоэлектрических колориметров (для визуального сравнения различия в цветах топлив слишком малы). Эти методы удобны при наблюдении за изменением количества смол в одном и том же топливе или при сравнении серии аналогичных образцов. При этом важно правильно подобрать толщину слоя топлива и светофильтры. Для колориметра ФЭК-М можно рекомендовать кюветы толщиной 50 мм и синий светофильтр. В частности, для определения фактических смол в топливах была исследована оптическая плотность топлива с различным количеством искусственно добавленных смол и составлена шкала зависимости содержания фактических смол, определяемых стандартным методом, от их оптической плотности*.

* Работа В. В. Рудакова.

Используя колориметрический метод, можно отличить, содержатся в топливе смолы или оно загрязнено, например, высококипящими примесями (маслом), которые при испарении топлива сохраняются в остатке, искажая результат. Однако оптические методы определения смол широкого распространения не получили главным образом из-за трудностей, связанных с построением калибровочных кривых, и необходимости иметь постоянный эталон сравнения.

Методы, основанные на избирательном растворении смолистых соединений, применяют в основном для анализа смол сырых нефтей или их остаточных фракций. В этих продуктах кроме смол содержатся и более конденсированные молекулы асфальтенов. Для отделения смол от углеводородов используют легкие углеводородные растворители — сжиженные газы (этан, пропан, бутан) или полярные избирательные растворители (жидкий сернистый ангидрид, фенол и т. п.). Еще лучшие результаты дает совместное или последовательное применение растворителей этих двух групп, например пропана и фенола или других комбинаций [1, 7, 122—124].

Методами с избирательным растворением и осаждением растворителями можно выделить смолистые вещества из нефтяных фракций и разделить их на более узкие группы, например растворимые и нерастворимые в пропане [122] или феноле [123]. «Твердые смолы» выделяли смесью (8 : 2) изобутилового спирта и циклогексана, а «мягкие» — изобутиловым спиртом [1]. Однако методы, основанные на обработке растворителями, не являются строго селективными. Вместе со смолами выделяются высокомолекулярные углеводороды, а с отдельными группами — их пограничные представители предыдущей группы. Эти налегания фракций различны в зависимости от состава анализируемой смеси, количества и свойств растворителей и осадителей. Так, при разделении смесей смол и асфальтенов петролейным эфиром из бензольного раствора осаждаются асфальтены. Когда такой обработке подвергали смолы, не содержащие асфальтенов, этим реагентом осаждались «тяжелые» смолы (которые в предыдущем случае оставались в растворителе). Применяя для осаждения асфальтенов (из смеси со смолами) различные легкие растворители, количество асфальтенов и их свойства получали различными, так как из раствора в осадок переходили следующие «пограничные» продукты [1].

Это своеобразное равновесие растворения и осаждения следует иметь в виду при использовании методов избирательного растворения и сравнении результатов, полученных различными исследователями.

Для извлечения смол из дистиллятов используют спирт [125] (несколько последовательных экстракций), ацетон или (последовательно) ацетон и касторовое масло [126], которое растворяет только смолы, ацетон же частично извлекает углеводороды.

Для исследования и определения смол в топливах значительно более удобными являются адсорбционные методы. В ранних исследованиях [2, 5, 122, 125, 127] для этой цели использовали флоридин,

активные земли (сукновальную глину), силикагель и отделяли смолы контактным способом с последующей экстракцией в аппарате Сокслета. Для экстракции смол или применяли хлороформ, или последовательно обрабатывали растворителями — эфиром, бензолом и хлороформом [125], или только экстрагировали смесью бензола и спирта (3 : 1) [5]. На адсорбционном отделении смол основан метод [128] количественного определения смол и асфальтенов в нефтепродуктах.

С развитием хроматографии для определения смол в топливах стали применять вместо контактного способа хроматографический.

Хроматографический метод разделения групп углеводов в керосинах и дизельных топливах [54] на силикагеле предусматривает выделение смолистых веществ в виде последней фракции, вытесняемой с адсорбента спирто-бензольной смесью совместно с высокоциклическими углеводородами. При исследовании химического состава реактивных топлив и их компонентов [95, 129, 130] смолы, адсорбированные на силикагеле или на окиси алюминия, вытесняли последовательно изопентаном, бензолом, ацетоном и спирто-бензольной смесью (1 : 1) или другими растворителями. Каждый растворитель (десорбент) затем отгоняли на водяной бане, смолы доводили до постоянной массы и характеризовали по физико-химическим показателям. При анализе смол из дизельных топлив применяли несколько другие десорбенты [4, 13]: четыреххлористый углерод, бензол, ацетон и спирто-бензольную смесь. Такая техника позволяет разделить смолистые соединения на узкие группы для более глубокого изучения.

Если выделять смолистые соединения топлив, не проводя хроматографию углеводов, то нет необходимости в большом избытке адсорбента по отношению к топливу и в применении высоких и узких колонок, так как смолы топлив значительно отличаются от углеводов по адсорбируемости. Для выделения смол из реактивных топлив можно пользоваться колонками высотой 500—700 мм и диаметром 40—50 мм с соотношением высоты и диаметра столба адсорбента 10—12 : 1.

В зависимости от количества смол в топливе и свойств адсорбента на единицу массы адсорбента берут для анализа 60—100 единиц объема топлива. При помощи 1 кг силикагеля можно полностью освободить от смол 14 кг топлива Т-1, 1 кг окиси алюминия — 57 кг того же топлива и 1 кг алюмосиликагеля — 100 кг. Для очистки от смол 60 кг топлива ТС-1 и около 15 кг топлива Т-5 достаточно 1 кг окиси алюминия*.

Поглощенные смолы затем вытесняют различными десорбентами в зависимости от полярности последних и растворимости в них смол практически без дополнительной хроматографии. Для хроматографического разделения смол удобнее сначала отделить их в сумме от углеводов (на грубой колонке указанных размеров), вытеснив одним десорбентом, и после отгонки этого десорбента разделить на

* Данные автора и А. К. Волкова.

колонке с запасом адсорбента и соответствующим соотношением высоты и диаметра (как при хроматографии углеводов).

Нами хроматографировались смолы, выделенные из реактивных топлив, на колонке из четырех секций*. Навеску смол растворяли в изопентане, выдлившиеся при этом тяжелые густые, почти твердые смолы анализировали отдельно, а изопентановый раствор остальных смол подвергали хроматографическому разделению по следующей схеме. Раствор вводили в верхнюю секцию, из которой фильтрат стекал в следующую колонку, и так далее до полного насыщения смолами адсорбента верхней секции. После этого колонку разбирали и из каждой секции порознь вытесняли адсорбированные смолы, для чего применяли последовательно изопентан, бензол и спирто-бензольную смесь. Так было получено 12 фракций смол, которые значительно различались по физическим свойствам, молекулярному весу и цвету. Тяжелые смолы, выделенные спирто-бензольной смесью в первой секции, были темно-коричневого цвета; смолы, выделенные в четвертой секции, имели нежно-розовую окраску.

При адсорбционном выделении смол из реактивных и, особенно, дизельных топлив на адсорбенте часто остается незначительная доля их, не вытесняемая обычными полярными десорбентами (спирто-бензольной смесью, метанолом, ацетоном). В этих случаях приходится прибегать к более сильным вытеснителям, например к ледяной уксусной кислоте. Это усложняет дальнейший анализ, так как требуется многократно проводить извлечение вытесненных смол эфиром и их отмывку [136]. По-видимому, для той же цели могут служить другие сильные растворители, например трисольвент — смесь равных объемов ацетона, бензола и изопропилового спирта; пиридин или его смесь (1 : 1) с сероуглеродом, которыми обычно удаляют асфальтены или лаковые отложения [1, 12, 132].

При выборе адсорбента для отделения смол из топлив необходимо иметь в виду возможные превращения смол на его поверхности. Так, флоридин способствует полимеризации смолистых веществ и углеводов [5], аналогичные свойства, хотя и в меньшей степени, отмечены и у силикагеля [133]. Полимеризующее действие адсорбентов значительно ослабевает при снижении температуры адсорбции, поэтому при использовании, например, силикагеля следует вести процесс при охлаждении.

Наиболее инертным адсорбентом по отношению к смолам является окись алюминия, как показано работами Института химии АН УзССР [134] и подтверждено другими исследованиями [135]. Вырабатывается много синтетических адсорбентов, из которых могут быть выбраны подходящие.

Для отделения (и хроматографии) смол применяют довольно грубый порошок адсорбента тонкостью помола 28—65 меш (0,589—0,208 мм).

Порошок окиси алюминия перед опытом высушивают в течение 2 ч при 700—800° С (но не выше 900° С, так как при этом адсорбент теряет активность) и охлаждают в эксикаторе. Через 100 г адсорбента можно пропустить более 10 л легких топлив, около 5 л топлива Т-1 и 1 л дизельного топлива. Эти соотношения устанавливаются в каждом отдельном случае.

Если смолы фракционируют, то первой вытесняющей жидкостью должен быть слабополярный десорбент, если смолы выделяют суммарно, то сразу нан-

* Колонка предложена М. С. Богуславской.

более сильным десорбентом (спирто-бензольной смесью, метанолом или уксусной кислотой). Каждый десорбент вытесняет смолистые продукты, которые интенсивно окрашивают первые его порции, затем окраска фильтрата ослабевает и десорбент меняют, когда фильтрат от предыдущего становится почти бесцветным.

По окончании вытеснения смол в колонку можно залить воду для промывки порошка от остатков десорбента, что удобно для его регенерации. Адсорбент регенерируют кипячением с водой, после чего высушивают на воздухе и прокаливают как обычно. От собранных растворов смол в различных веществах разделяют отгоняют растворители (на водяной бане в токе инертного газа). Сначала их упаривают и затем отгоняют в тарированной посуде до постоянной массы.

При вытеснении смол ледяной уксусной кислотой кислый раствор смол разбавляют водой примерно в 2—3 раза в делительной воронке, нейтрализуют щелочью (по индикатору) и смолы извлекают петролейным эфиром (или изопентаном). Эти операции повторяют до обесцвечивания кислого раствора. Затем изопентан отгоняют от смол так же, как описано для других растворителей. При всех отгонках температуру водяной бани следует держать не выше минимально необходимой.

Затем для смол определяют молекулярный вес, элементарный состав, содержание функциональных групп (перекисное, гидроксильное, эфирное, кислотное числа), а также иодное число, показатель преломления и плотность.

Смолистые вещества, как установлено, сильно влияют на эксплуатационные свойства топлив, поэтому важно определять их наиболее простым методом, чтобы сравнительно быстро оценить топливо. Для этой цели может служить следующая методика.

В маленькую колонку загружают 5 г окиси алюминия помола 28—65 меш (0,589—0,208 мм) и фильтруют через нее 25 мл топлива. Затем колонку промывают 10 мл изопентана, меняют приемник и вытесняют смолы 20 мл перегнанного метанола. Собранный метаноловый раствор смол фильтруют через бумажный фильтр (от возможного попадания окиси алюминия) в тарированную посуду и отгоняют метанол на водяной бане в токе азота. Смолы можно высушивать до постоянной массы при 105° С, но тогда необходимо указывать эти условия, так как результаты могут различаться при наличии в топливе легколетучих смол.

Смолы, определяемые перколяцией на адсорбенте, называют адсорбционными, хроматосолами, силикагелевыми.

По методике [134] количество этих смол устанавливают криоскопическим методом [39] с применением их адсорбционного отделения. Для этого находят температуру кристаллизации раствора топлива в циклогексане до и после отделения смол на окиси алюминия. Расчет производят аналогично описанному для определения ароматических углеводородов.

Кроме рассмотренных методов для определения и исследования смолистых веществ в топливах применяют молекулярную перегонку, термическую диффузию, электрохимические методы, спектральный анализ и др. [4, 90, 153].

Определение и анализ твердых примесей. Твердые примеси в топливах представляют собой минеральные частицы, попавшие в топливо извне (с пылью, водой) [137], а также продукты окисления и коррозии, накопившиеся в топливе при его хранении или эксплуа-

тации. Они включают в себя как минеральные, так и органические вещества. При анализе устанавливают их количество и состав.

Методы количественного определения твердых примесей основаны на установлении их содержания в топливах фильтрацией (ГОСТ 1057—63) [13, 138] или центрифугированием [139], на определении скорости фильтрации топлив [140] и степени рассеяния света (взвешенными частицами) [141], подсчете числа частиц, видимых в микроскоп, и др.

До недавнего времени количество твердых примесей в топливах не определяли и не нормировали, устанавливали только (визуально) отсутствие видимых частиц. Однако с повышением требований к свойствам топлив выяснилось резко отрицательное влияние даже мельчайших твердых частиц. Поэтому современные стандарты на топлива ограничивают количество твердых примесей, определяемых, как правило, весовым способом.

Отечественный стандартный метод (ГОСТ 1057—63) [13] состоит в определении прироста массы биологического (нитроцеллюлозного) фильтра (№ 4, отверстия размером 0,9 *мк*) после фильтрации через него 400 *мл* топлива. Осадок на фильтре промывают нейтральным растворителем от следов топлива и высушивают при комнатной температуре до постоянной массы. Результат вычисляют в процентах. Метод позволяет определить в топливе 0,0001% твердых примесей.

Для анализа вязких топлив (дизельных, высококипящих реактивных) предлагают применять фильтр № 5 с отверстиями размером 1,2 *мк* и высушивать осадок при 105° С в течение 40—60 *мин* [138].

В некоторых зарубежных стандартах на топлива ограничивается содержание в них частиц примесей, превышающих определенный размер. Для установления размера частиц примесей применяют калиброванные фильтры с заданным размером отверстий (100 и 5 *мк*) [137] или набор фильтров, при помощи которого вычисляют ситовой состав твердых примесей. В частности, для анализа реактивных топлив [142] предложены фильтры: стеклянный пористый № 4, бумажный с отверстиями диаметром 5—7 *мк*, сетки металлические с отверстиями размером 16, 30, 50 и 120 *мк*. Количество осадка, удерживаемого стеклянным фильтром, принимают за 100% и вычисляют по отношению к нему долю осадка, удерживаемого другими фильтрами. Топливо фильтруют под небольшим вакуумом через фильтр, закрепленный в конической разъемной воронке. Осадок на фильтре промывают от топлива изопентаном и высушивают до постоянной массы при комнатной температуре.

При оценке количества твердых примесей фильтрацией топлива применяют фильтры с отверстиями определенных размеров; через такие фильтры в регламентированных условиях прокачивают топливо. О количестве примесей судят по скорости прохождения топлива или по изменению перепада давления на фильтре [140, 143, 144].

Применение микроскопа для исследования твердых примесей в топливе удобно и результативно как для их количественного определения, так и для изучения их состава. Уже при увеличении в 100—

300 раз можно наблюдать наряду с внешними загрязнениями топлива наличие нерастворимых продуктов, образующихся вследствие химических изменений. Еще более широкие возможности предоставляет использование электронного микроскопа [145—148], особенно для исследования возникающих в топливе твердых частиц, являющихся конечным результатом сложных химических превращений.

При помощи электронного микроскопа ЭМ-3 (с разрешающей способностью $\sim 50 - 60 \text{ \AA}$) исследовали накопление твердых примесей в топливах при хранении, а также нерастворимых продуктов, образующихся в реактивных топливах при высоких температурах [148].

Для этого исследуемое топливо (или осадок) разбавляли петролейным эфиром и каплю раствора наносили на мелкую медную сетку с тонкой пленкой коллодия (носитель); после испарения растворителя носитель помещали в электронный микроскоп и снимали микрофотографии при увеличении 5000—10 000 раз. Пленку носителя предварительно проверяли под микроскопом на отсутствие посторонних загрязнений.

Химический анализ твердых примесей в топливах заключается в установлении состава органической и минеральной частей.

Прежде всего примеси можно разделить на растворимую (в полярных растворителях часть и нерастворимую [130]. Для этого осадок (выделенный фильтрацией или центрифугированием) промывают изопентаном или петролейным эфиром и высушивают до постоянной массы при 105°C . Затем навеску осадка растворяют в горячей спирто-бензольной смеси (1 : 1) или в хлороформе и переносят на взвешенный фильтр, где еще несколько раз промывают горячим растворителем. Фильтрат упаривают и спирто-бензольную смесь отгоняют на водяной бане в токе азота из тарированной посуды. Нерастворившуюся часть исследуемого осадка промывают на фильтре изопентаном и высушивают на воздухе, а затем доводят до постоянной массы при 105°C . Вычисляют соотношение растворимой (смолистой) и нерастворимой частей осадка в процентах (как по разности массы фильтра, так и по приросту массы пробирки). Соотношение органической и минеральной частей осадка служит характеристикой его состава.

Полученные продукты анализируют порознь, определяя элементарный состав, молекулярный вес и состав золы. Вся минеральная часть исследуемого осадка обычно сконцентрирована в твердой нерастворимой (в спирто-бензольной смеси) его части, а смолистая часть осадка золу не содержит. Определяют также зольность и элементарный состав осадка в целом до его разделения. Вычисляют зольность всего осадка и твердой его части, что также является одной из характеристик его состава. Предложена схема последовательного анализа осадка, применимая при количестве его 80—120 мг [149].

Элементарный состав золы определяют эмиссионным спектральным анализом [84, 86, 150].

Методика [150] количественного определения в осадках минеральных элементов состоит в озолении этих осадков при $500 - 550^\circ \text{C}$ и получении спектров элементов золы на спектрографе ИСП-28 при освещении дугой угольных электродов. Навеску золы смешивают с основой (фтористый литий и уголь) в определенных соотношениях. Методика позволяет одновременно определять присутствие и количество 24 элементов: Fe, Pb, Zn, Cu, Sn, Ca, Mg, Ba, Al, Si, P, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Sr, Mo, Ag, Cd, Sb, Bi и Zr.

Эталонами служат искусственные смеси этих элементов известного состава. Одновременно можно анализировать 7 образцов, на что затрачивают в общей сложности 40 ч (в среднем по 14 мин на один элемент).

По полученным спектрограммам определяют концентрацию элемента, умножают ее на коэффициент разбавления навески основной и по содержанию золы пересчитывают концентрацию данного элемента в исследованном осадке. При таком анализе состав осадка определяется быстрее и точнее, чем химическими методами. Воспроизводимость результатов составляет в среднем 6,9% [150].

Химическую характеристику осадка часто дополняют количественным определением сульфатной серы, т. е. содержания ионов SO_4^{2-} в солях минеральной части остатка (в пересчете на SO_4^{2-}). Для этого применяют методику, основанную на превращении сульфатов осадка в растворимые соли и осаждении иона SO_4^{2-} хлористым барием в виде сернокислого бария, который определяют взвешиванием.

Довольно кропотливая процедура анализа состоит в следующем. Навеску осадка (10—15 мг), высушенного при 105°C , помещают в фарфоровый тигель, доведенный до постоянной массы при красном калении. Тигель предварительно обрабатывают кипячением в HCl (2 ч, в растворе 2 ч. воды и 1 ч. концентрированной HCl) и тщательно промывают. К навеске осадка в тигле добавляют (на $1/3$ тигля) концентрированную HCl и кипятят в вытяжном шкафу до выпаривания. В охлажденный тигель добавляют $3/4$ его объема дистиллированной воды и после перемешивания фильтруют содержимое через бумажный фильтр.

Осадок на фильтре промывают горячей дистиллированной водой (до нейтральной реакции на метиловый красный в отдельной пробе) и собирают промывные воды вместе с фильтратом. Фильтрат упаривают до небольшого объема и после подкисления HCl при кипении добавляют 10%-ный водный раствор хлористого бария в количестве, достаточном для полного осаждения. При наличии ионов SO_4^{2-} выпадает белый осадок сернокислого бария. Осадку дают отстояться и воду декантируют, вновь доливают чистую воду и декантируют.

Слитую воду каждый раз проверяют хлористым барием на отсутствие ионов SO_4^{2-} . К осадку добавляют воду и переводят его на бумажный фильтр («синяя лента»). Отфильтрованную воду вновь проверяют на отсутствие ионов SO_4^{2-} . Осадок сернокислого бария на фильтре отмывают до нейтральной реакции и проверяют на отсутствие иона Cl^- пробой на азотнокислое серебро (0,1 н. раствор).

Промытый фильтр с осадком переносят в тигель, доведенный до постоянной массы, и прокалывают в муфельной печи при 800°C в течение 1 ч. Вновь охлаждают и взвешивают тигель. Добавляют к осадку 1—2 мл концентрированной HNO_3 , выпаривают досуха и вновь прокалывают. Если от действия азотной кислоты масса осадка изменилась, для расчета берут ее последнее значение (сернокислый барий не растворяется в азотной кислоте).

Содержание сульфатной серы S_c определяют по формуле (в %):

$$S_c = \frac{a \cdot 96 \cdot 100}{g \cdot 233}$$

где a — количество сернокислого бария, определенное при анализе, г; g — навеска исследуемого осадка, г; 96 и 233 — молекулярный вес соответственно сернокислотного остатка и сернокислого бария.

Иногда сведения о содержании «сульфатной» серы в осадках из топлив позволяют в сопоставлении с другими характеристиками химического состава ответить на вопрос о причинах и источниках образования этих осадков, а следовательно, найти способы их устранения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sachanen A. N., The chemical constituents of petroleum products, New York, 1945.
2. Химический состав нефтей и нефтяных продуктов, под ред. Р. А. Вирабяна, НКТ СССР, ОНТИ, 1935.
3. Ландсберг Г. С., Казанский Б. А. и др., Определение индивидуального углеводородного состава бензинов прямойгонки комбинированным методом, Изд. АН СССР, 1959.
4. Сергиенко С. Р., Высокомолекулярные соединения нефтей, Гостоптехиздат, 1953.
5. Гурвич Л. Г., Научные основы переработки нефти, Гостоптехиздат, 1940.
6. Наметкин С. С., Химия нефти, ГОНТИ, 1939.
7. Исагулянц В. И., Егорова Г. М., Химия нефти, Руководство к лабораторным занятиям, Изд. «Химия», 1965.
8. Рыбак Б. М., Анализ нефти и нефтепродуктов, Гостоптехиздат, 1962.
9. Робинзон Е. А., Покровская Е. С., Определение группового состава бензинов, Изд. АН СССР, 1936.
10. Хейфец Н. М., Новые методы определения химического состава топлив и масел, Гостоптехиздат, 1950.
11. Александров А. Н., Дементьева М. И., Шмуляковский Я. Э., Методы исследования продуктов нефтепереработки и нефтехимического синтеза, Гостоптехиздат, 1962.
12. ASTM Standards on petroleum products, v. 17, American Society for testing and material, Philadelphia, 1969.
13. Нефтепродукты. Методы испытаний, ч. 1, Изд. «Стандарты», 1969.
14. Гальперн Г. Д., Виноградова Е. В., Химия твердого топлива, 8, вып. 4, 1937, стр. 384.
15. Окиншевич Н. А., Гойса Е. И., в сб. «Исследование и применение нефтепродуктов», под ред. Н. Г. Пучкова, Гостоптехиздат, 1950, стр. 176.
16. Шейнина Ф. А., Саблина З. А., Нефт. хоз., № 4, 47 (1953).
17. Панютин П. С., Миловидова Н. В., Труды НАТИ, вып. 21, Машгиз, 1931, стр. 33.
18. Faragher W., Morrel Y., Levin H., Ind. Eng. Chem., 18, № 1 (1930).
19. Trosh, Roch, Brennst.-Chem., 10, 337 (1929).
20. Тимофеева Е. А., Петряева Г. С., Шуйкин Н. И., Нефтехимия, 3, № 4, 578 (1965).
21. Фокин С. А., ЖРФХО, 40, 207, 700 (1908).
22. Diels O., Alder K., Ann., 460, 102 (1928).
23. Kurtz S., Hadington C., Ind. Eng. Chem., 9, 21 (1937).
24. Birch S., Scott W., J. Chem. Am. Soc., 24, 49 (1932).
25. Герр В. Ф., Дуденко А. Ф., Ассман К. С., Азерб. нефт. хоз., № 6, 83 (1935).
26. Киселев В. С., Руководство к практическим занятиям по технологии пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1948.
27. Гуляева А. И., Поликарпова В. Ф., Ремиз З. К. Анализ продуктов производства дивинила из этилового спирта по способу С. В. Лебедева, Госхимиздат, 1950.
28. Словарь органических соединений, т. I—III, под ред. Дж. Хейборна и Дж. Ванбери, на англ. яз., Издатинлит, 1949.
29. Герм. пат. 12438, 18/III 1940 г.
30. Крамер Ф., Соединения включения, пер. с нем., Издатинлит, 1958.
31. Zimmerschied W., Dinerstein R., Weltkamp A., Marschner R., Ind. Eng. Chem., 42, № 7, 1300 (1950).
32. Николаева В. Г., Зверева Е. В., Зиминова К. И., Попова Э. М., Химия и технология топлив и масел, № 3, 11 (1956).
33. Курашова Э. Х., Мусаев И. А., Санин П. И., Румянцев А. Н., Нефтехимия, 7, № 4, 519 (1967).

34. Матишев В. А., Химия и технология топлив и масел, № 5, 56 (1967).
35. Зелинский Н. Д., ЖРФХО, 43, 1220 (1911); 44, 3121 (1911).
36. Багрий Е. И., Санин П. И., Воробьева Н. С., Петров Ал. А., Нефтехимия, 7, № 4, 515 (1967).
37. Либерман А. Л., Лерман Б. М., Васина Г. В., Тюнькина Н. И., Нефтехимия, 6, № 5, 772 (1966).
38. Маслов П. С., Коноплина В. И., в сб. «Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций», Изд. АН СССР, 1957, стр. 498.
39. Тиличев М. Д., Окиншевич Н. А., ЖРАХ, 7, вып. 5, 259 (1952).
40. Тиличев М. Д., Думская А. И., J. Inst. Petrol. Technol., 15, 465 (1923).
41. Sachanen A. N., Virobianz R. A., Frdöl u. Teer, 9, 170 (1933).
42. Энглин Б. А., Научно-технич. бюлл., ЦИАТИМ, № 2 (1939).
43. Ward A., Kurtz S., Ind. Eng. Chem., 30, № 10, 559 (1938).
44. Сахаров В. М., Леонтьева С. А., Лулова Н. И., Химия и технология топлив и масел, № 1, 59 (1967).
45. Marger M., Oel u. Kohle, № 1, 1 (1935); № 11, 182 (1935).
46. Иоффе Б. В., ЖОХ, 16, вып. 7, 1121 (1946).
47. Grosse A., Wackher R., Ind. Eng. Chem., 131, № 11, 614 (1939).
48. Цвет М. С., Хроматографический адсорбционный анализ, Изд. АН СССР, 1946.
49. Клейманс А., Хроматография газов, Издательство, 1959.
50. Платэ А. Ф., в сб. «Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций», под ред. М. М. Кусакова и др., Изд. АН СССР, 1957, стр. 217.
51. Киселев А. В., Михайлова Е. А., в сб. «Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций», под ред. М. М. Кусакова и др., Изд. АН СССР, 1957, стр. 35.
52. Сенявин М. М., Усп. хим., № 2, 183 (1949).
53. Зрелов В. Н., Кичкин Г. И., Хроматография в нефтяной и нефтехимической промышленности, Гостоптехиздат, 1963.
54. Великовский А. С., Павлова С. Н., Гофман П. С., Дрицакая З. В., Нефт. хоз., № 9, 30 (1947).
55. Шевченко Е. Ф., Химия и технология топлив и масел, № 4, 8 (1968).
56. Старобинец И. С., Чапала И. Д., Шевченко В. Ф., Нефтепереработка и нефтехимия, № 2, 2 (1968).
57. Иванова М. П., Сидоров Р. И., Косицына Э. И., Голованов Н. И., Химия и технология топлив и масел, № 127, 13 (1963).
58. Лулова Н. И., Тарасов А. И. и др., Химия и технология топлив и масел, № 12, 21 (1963).
59. Солодков В. Н., Воробьева Н. С., Михновская А. А., Петров Ал. А., Нефтехимия, 7, № 4, 511 (1967).
60. Багрий Е. И., Амосова Е. И., Санин П. И., Нефтехимия, 7, № 5, 665 (1967).
61. Севастьянова Г. В., Санин П. И. и др., Нефтехимия, 7, № 5, 695 (1967).
62. Вайсберг К. М., Шабалин Н. И., Круглов Э. А., Шмелева М. А., Химия и технология топлив и масел, № 4, 4 (1966).
63. Вайсберг К. М., Шабалин И. И. и др., Химия и технология топлив и масел, № 9, 53 (1965).
64. Алиев В. С., Тменов Д. Н. и др., Нефтехимия, 7, № 5, 800 (1967).
65. Розенберг Л. М., Ушакова И. Б., Генех И. С., Санин П. И., Нефтехимия, 6, № 5, 659 (1966).
66. Курчаткина Т. В., Орехова Н. А., Скрипник Е. И., Нефтехимия, 5, № 2, 272 (1965).
67. Липштейн Р. А., Данилин В. П., Зав. лаб., № 6, 670 (1954).
68. Шимонаев Г. С., Степанова Л. С., Химия и технология топлив и масел, № 12, 41 (1959).
69. Соколов В. А., Торочешников Н. С., Кельцев Н. В., Молекулярные сита и их применение, Изд. «Химия», 1964.

70. Синтетические цеолиты, под ред. М. М. {Дубинина и В. В. Серпинской, Изд. АН СССР, 1962.
71. Фоминых Л. Ф., Самойлов Н. А., Стекольников М. Н., Комлев Г. К., Химия и технология топлив и масел, № 4, 8 (1967).
72. Несмеянова Т. С., Мирский Я. В., Золотченко В. Н., Химия и технология топлив и масел, № 12, 51 (1967).
73. Галич П. Н., Куприянова Л. А., Яценко В. А., Мартышко Н. М., Химия и технология топлив и масел, № 1, 17 (1966).
74. Павлова С. Н., Дриацкая З. В., Химия и технология топлив и масел, № 3, 58 (1962).
75. Квитковский Л. Н., Грушецкая Е. В., Химия и технология топлив и масел, № 3, 61 (1962).
76. Окиншевич Н. А., Гурина Е. Н., Абаева Б. Т., Химия и технология топлив и масел, № 12, 50 (1966).
77. Ван-Нес К., Ван-Вестен Х., Состав масляных фракций нефти и их анализ, Издатинлит, 1954.
78. Jones A., Petrol. Proc., № 6, 131 (1951).
79. Jones A., Hughes E., Ind. Eng. Chem., 44, № 9, 2249 (1952).
80. Симеонов А. А., Тихомиров М. В., Зимина К. И., Нефтепереработка и нефтехимия, № 7, 25 (1963).
81. Зимина К. И., Полякова А. А., Симеонов А. А., Нефтепереработка и нефтехимия, № 8, 5 (1967).
82. Краткая химическая энциклопедия, т. V, Изд. «Советская энциклопедия», 1967, стр. 102.
83. Брукс Б. Г., Бурд С. Е., Куртц С. С., Шмерлинг Л., Химия углеводов, Гостоптехиздат, 1958.
84. Мандельштам С. А., Введение в спектральный анализ, Гостоптехиздат, 1946.
85. Кусаков М. М., Шишкина М. В., Кислинский А. Н., Шиманко Н. А., Нефтехимия, 8, № 1, 1 (1968).
86. Гарисон Дж., Лорд Р., Луфубров Дж., Практическая спектроскопия, Издатинлит, 1950.
87. Ландсберг Г. С., Бажулин Б. А., Сущинский М. М., Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводов, Изд. АН СССР, 1963.
88. Кусаков М. М., Шиманко Н. А., Шишкина М. В., Ультрафиолетовые спектры поглощения ароматических углеводов, Изд. АН СССР, 1963.
89. Лежнева Н. А., Круглов Э. А., Химия и технология топлив и масел, № 11, 58 (1965).
90. Бенковский В. Г., в сб. «Состав и свойства высокомолекулярной части нефти», под ред. С. Р. Сергиенко. Изд. АН СССР, 1958, стр. 258.
91. Россини Ф. Д., Мэйр Б. Д., Стрейф А. Д., Углеводороды нефти, Гостоптехиздат, 1957.
92. Рожков И. В., Калашникова Л. Г., Корнилова Е. Н., Шейнина Ф. А., Нефт. хоз., № 9, 38 (1950).
93. Rampton H., J. Inst. Petrol., 35, 301, 42 (1949).
94. Топчиев А. В., Нифонтова С. С. и др., в сб. «Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций», под ред. М. М. Кусакова и др., Изд. АН СССР, 1957, стр. 441.
95. Зрелов В. Н., в кн. «Моторные топлива, масла и жидкости», под ред. К. К. Папок и Е. Г. Семенидо, изд. 3-е, т. 1, Гостоптехиздат, 1957.
96. Varrer R., Stuart W., J. Soc. Chem. Ind., 64, 131 (1945).
97. Vlughter I., Waterman H., Westen H., J. Inst. Petrol. Technol, 18, 735 (1932); 21, 661 (1935); 21, 701 (1935).
98. Робинзон Е. А., Нечаева М. А., Химия и технология топлив, № 7, 50 (1956).
99. Deansly R., Carleton L., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 14, 220 (1942).
100. Чертков Я. Б., Неуглеводородные соединения в нефтепродуктах, Изд. «Химия», 1964.

101. Николаева В. Г., Зверева Е. В., в сб. «Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций», под ред. М. М. Кусакова и др., Изд. АН СССР, 1957, стр. 467.
102. Оболенцев Р. Д., Айвазов Б. В., в сб. «Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах», под ред. Р. Д. Оболенцева, т. II, Изд. АН СССР, 1959, стр. 110.
103. Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, под ред. Р. Д. Оболенцева, т. I—VIII, Изд. БашФАН СССР, Гостоптехиздат и «Высшая школа», 1958—1967.
104. Лукьяница В. Г., Гальперн Г. Д., в сб. «Состав и свойства высокомолекулярной части нефти», под ред. С. Р. Сергиенко, Изд. АН СССР, 1958, стр. 333.
105. Рубинштейн И. А., Клейменова З. А., Химия и технология топлив и масел, № 1, 53 (1960).
106. Faragher W., Moggel I., Mongoe C., Ind. Eng. Chem., 19, № 11, 1281 (1927).
107. Ball I., Nat. Petrol. New, 34, 62 (1942).
108. Оболенцев Р. Д., Айвазов Б. В., Ратовская А. А., ЖАХ, 12, вып. 1, 134 (1957); Оболенцев Р. Д., Ратовская А. А., в сб. «Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах», под ред. Р. Д. Оболенцева, т. II, Изд. АН СССР, 1959.
109. Большаков Г. Ф., Стехун А. И., Нефтепереработка и нефтехимия, № 5, 2 (1967).
110. Чернов Г. И., Чудакова А. И., Зав. лаб., № 2, 151 (1954).
111. Гуляева Л. И., Виноградова А. П., Карповская Р. Я., Хянина А. П., Нефтехимия, 3, № 2, 296 (1963).
112. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, Изд. «Наука», 1965.
113. Рыбак Б. М., Нафтеновые кислоты, Гостоптехиздат, 1948.
114. Дирикс А., Кубичка Р., Фенолы и основания из углей, Гостоптехиздат, 1958.
115. Nolte E., Chem.-Ztg., 57, 654 (1933).
116. Гуреев А. А., Саблина З. А., ННТ, Сер. «Нефтепереработка», вып. 6, 10 (1953).
117. Покровская Л. А., Зав. лаб., № 12, 430 (1946).
118. Таппер Е., Вгрон Т., J. Inst. Petrol., 32, № 270, 341 (1946).
119. Гатерман Л., Виланд Г., Практические работы по органической химии, Госхимиздат, 1948.
120. Прэгл Ф., Количественный органический микроанализ, Госхимиздат, 1934.
121. Нидерль Дж., Нидерль В., Микрометоды количественного органического анализа, Госхимиздат, 1949.
122. Велизарьева Н. И., Жердева Л. Г., в сб. «Состав и свойства высокомолекулярной части нефти», под ред. С. Р. Сергиенко, Изд. АН СССР, 1958, стр. 266.
123. Черножуков Н. И., Лужецкий А. А., Нефт. хоз., № 5, 48 (1947).
124. Сергиенко С. Р., Давыдов Б. Э., в сб. «Состав и свойства высокомолекулярной части нефти», Изд. АН СССР, 1958, стр. 245.
125. Гольде Д., Жиры и масла, под ред. А. Ф. Добрянского, Изд. Всехимпром, ВСНХ СССР, 1930.
126. Schwartz F., Markusson I., Z. angew. Chem. Lahrgang, 26, 385 (1913).
127. Маркуссон И., Асфальт, Изд. СНП, 1926.
128. Герр В. Ф., Азерб. нефт. хоз., № 11, 85 (1923).
129. Большаков Г. Ф., Глебовская Е. А., Гетероорганические соединения реактивных топлив, Гостоптехиздат, 1962.
130. Саблина З. А., Гуреев А. А., Химия и технология топлив и масел, № 9, 63 (1957).

131. Энглин Б. А., Клопов Б. Н., Степанова Л. С., Резвина С. А., ЖПХ, **32**, 2733 (1959).
132. Неуман Н. I., Erdöl u. Kohle, **22**, № 6, 323 (1969).
133. Тиллюпо Г. А., Черножуков Н. И., Нефт. хоз., № 6, 50 (1951).
134. Ходжаев Г., Рыбова Н. Д., в сб. «Состав и свойства нефтей и безино-керосиновых фракций», под ред. М. М. Кусакова и др., Изд. АН СССР, 1957, стр. 315.
135. Нагиев М. Ф., Аллахвердиева Р. А., Азерб. нефт. хоз., № 11, 15 (1951).
136. Энглин Б. А., Маринченко Н. И., Борисова С. М., Химия и технология топлив и масел, № 4, 53 (1970).
137. Чертков Я. Б., Рыбаков К. В., Зрелов В. Н., Предотвращение загрязнений и очистка топлив, изд. ЦНИИТЭнефтегаз, 1963.
138. Рыбаков К. В., Жуков Н. А., Исаева Н. С., Химия и технология топлив и масел, № 11, 68 (1962).
139. Gupta A., J. Appl. Chem., **9**, 487 (1959).
140. Chinatella A., Johnson I., J. Chem. Eng. Data, **5**, № 3, 387 (1960).
141. Johnson I., Chinatella A., Carchart H., Ind. Eng. Chem., **47**, № 6, 273 (1955).
142. Чертков Я. Б., Шагин В. М., Химия и технология топлив и масел, № 11, 23 (1959).
143. Hunt R., Tom Th., Bolt I., Ind. Eng. Chem., **48**, № 10, 1890 (1956).
144. Dimpfl L., Goodrich I., Stayner R., Ind. Eng. Chem., **48**, № 10, 1885 (1956).
145. Rowe F., Nicolaussen H., Petrol. Eng., **29**, № 13, 287 (1957).
146. Walker A., Stranton J., Petroleum Refiner, **11**, 187 (1951).
147. Biswell C., Catlin W., Froming W., Robins G., Ind. Eng. Chem., **47**, № 8, 1598 (1955).
148. Саблина З. А., Леонтьев Б. И., Сазонов А. Е., Азерб. нефт. хоз., № 9, 35 (1932).
149. Чертков Я. Б., Маринченко Н. И., Зрелов В. Н., Нефтепереработка и нефтехимия, № 11, 16 (1963).
150. Зими́на К. И., Воробьев Г. Г., Орлова М. И., Химия и технология топлив и масел, № 5, 50 (1960).
151. Иоффе Б. В., Герштейн Л. М., Нефтехимия, **11**, № 4, 609 (1971).
152. Глязетдинов Л. П., Химия и технология топлив и масел, № 3, 53 (1968).
153. Большаков Г. Ф., Глебовская Е. А., Каплан З. Г., Инфракрасные спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений, Изд. «Химия», 1967.

Глава 5

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Для изучения процессов окисления углеводородов и их смесей, исследования механизма и кинетических закономерностей этих процессов используют методы окисления простых или более сложных систем в присутствии катализаторов или ингибиторов либо без них. Для этой цели применяют различные лабораторные реакторы [1], позволяющие изменять условия окисления и состав смесей по ходу процесса, инициировать образование свободных радикалов воздействием света или добавлением различных химических веществ, вводить ингибиторы окисления [1—4]. Ниже рассмотрены только те

методы, которые предложены или используются непосредственно для практических целей оценки химической стабильности топлив.

Из изложенных выше материалов (гл. 2 и 3) следует, что химические изменения топлив при их эксплуатации являются результатом ряда совокупно протекающих процессов, основанных в первую очередь на окислении углеводородных и неуглеводородных составляющих товарных топлив. В результате таких процессов ухудшаются те или иные эксплуатационные свойства топлив: накапливаются смолы, возрастает коррозионная агрессивность, выделяется твердая фаза, происходит окислительный распад тетраэтилсвинца и т. д. В конечном счете ухудшение этих показателей приводит к нарушению нормальной эксплуатации двигателей.

Поэтому методы оценки химической стабильности топлив должны помогать предсказывать перечисленные химические изменения и оценивать их потенциальную склонность к ухудшению эксплуатационных свойств в соответствии с условиями применения. Ниже эти методы разделены на оценивающие склонность топлив к изменениям при хранении и оценивающие поведение топлив в топливной системе двигателя (при эксплуатации).

ОЦЕНКА СКЛОННОСТИ ТОПЛИВ К ИЗМЕНЕНИЯМ ПРИ ХРАНЕНИИ

Для оценки химических изменений топлив при хранении предложено очень много лабораторных методов, некоторые из них утверждены в качестве стандартных для заводского контроля, другие используют только в исследовательских целях. Но ни один из этих методов в отдельности, ни комбинации их не позволяют точно предсказать поведение топлив в условиях хранения. Однако приближительная экстраполяция результатов лабораторных определений на условия хранения вполне возможна. По результатам сравнения различных топлив лабораторными методами можно уверенно определить, например, порядок расположения их по химической стабильности в реальных условиях хранения; так же достоверно можно сравнивать между собой различные способы повышения химической стабильности топлив, эффективность присадок, влияние различных факторов на окисляемость топлив, действие катализаторов и т. д.

Методы оценки склонности топлив к химическим изменениям основаны главным образом на их окислении в различных условиях и контроле степени этих изменений.

Методы оценки стабильности топлив, основанные на их окислении, можно разделить на методы *ускоренного окисления* и методы окисления в условиях, приближенных к реальному хранению.

К первой группе относятся методы, которыми химическую стабильность топлив оценивают сравнительно короткий срок — несколько часов. Ускорение окисления достигается повышением температуры, введением катализаторов, увеличением концентрации кислорода, интенсивным перемешиванием, применением света — ультрафиолетового или солнечного и т. д.

Ко второй группе относятся главным образом методы *искусственного старения* топлив, в которых осуществляется лабораторное хранение в строго регламентированных условиях при умеренно повышенных температурах и которые позволяют оценить стабильность топлива за несколько месяцев или, в лучшем случае, за несколько недель. Преимущество этих методов перед методами ускоренного окисления — в наиболее близком соответствии условиям реального хранения. Методы первой группы имеют перед методами искусственного старения преимущество быстроты оценки, которая иногда становится решающим фактором.

Наилучшие результаты оценки химической стабильности топлив дает последовательное применение методов ускоренного окисления и искусственного старения.

Необходимо остановиться на критериях оценки окисляемости топлив, применяемых в различных методах. В некоторых из них используется только суммарное поглощение кислорода при окислении; в других, кроме того, определяется количество продуктов окисления (перекисей, кислот, смол и т. д.); в третьих — только количество продуктов окисления, например только количество смол. Наконец, во многих методах дополнительным критерием служит изменение цвета топлива, определяемое оптическими приборами, количество нерастворимых веществ и др.

Вопрос о критериях оценки имеет, с нашей точки зрения, принципиальное значение и в большой мере определяет полезность метода. Критерием в методе должен служить тот показатель, который для данного топлива является определяющим (браковочным) в реальных условиях. Поэтому даже при использовании одного и того же метода, но для разных топлив критерии оценки могут быть различными. Так, показателем химической стабильности авиационных этилированных бензинов служит скорость образования осадков продуктов распада тетраэтилсвинца, тогда как для автомобильных этилированных бензинов, содержащих продукты вторичных процессов переработки нефти, критерий стабильности — скорость образования смол. Окисляемость этих топлив можно оценивать и по скорости поглощения кислорода, однако не этот показатель является определяющим в практике хранения автомобильных бензинов; в то же время соответствие между поглощением кислорода и, например, смолообразованием наблюдается далеко не всегда.

Остановимся еще на вопросе о применении катализаторов, которое имеет как сторонников, так и противников. Исходя из тех же позиций — приближения метода к реальным условиям, — следует считать полезным применение в методах оценки химической стабильности топлив металлических катализаторов. Практически топливо и металл неразлучны и до конца «существования» топлива. Как показано выше (гл. 3), присутствие металла иногда коренным образом меняет картину поведения топлива или действия химических добавок. Поэтому не имеет смысла оценивать окисление топлива в отсутствие металла. Можно обсуждать только вопрос о том, какой металл

должен быть использован; тут возможны различные мнения. Методически удобнее электролитическая медь, поверхность которой легко может быть приготовлена однородной и каталитический эффект которой значителен. Иногда предпочитают применять металл, находящийся в контакте с данным топливом.

Рассмотрим кратко методы, предложенные для оценки химической стабильности различных топлив.

Авиационные бензины. Для оценки химической стабильности авиационных бензинов применяются методы ускоренного окисления; критерием служит образование осадка продуктов окислительного распада тетраэтилсвинца.

Отечественный метод определения периода стабильности (ГОСТ 6667—56) [5, 6] заключается в определении продолжительности окисления бензина в регламентированных условиях до начала образования в нем свинцовистого осадка.

Окисление проводят в стеклянных стаканах, заключенных в металлическую бомбочку, обогреваемую в воздушном термостате. Температура воздуха в термостате 110°C ; количество топлива, требующееся на одно определение, 25 мл, окисляющий агент — воздух (без избыточного давления). Соотношение объемов воздуха и топлива в сосуде 4 : 1, катализатор отсутствует. Для контроля за качеством товарных топлив испытание продолжается 8 ч, и если за это время не произошло помутнения топлива (оценка визуальная), то его считают стабильным. В исследовательских целях определяют продолжительность окисления до начала образования осадка и весовое количество осадка, образовавшееся за определенное время.

В зарубежных спецификациях на авиационные бензины для контроля за их химической стабильностью также предусмотрен метод ускоренного окисления (ASTM-D-783—62) [7].

Оно осуществляется в стальной бомбе, в которую ставят стеклянный стакан с топливом. Окисляющий агент — кислород под давлением 7 атм; количество топлива 100 мл; соотношение начальных объемов воздуха и топлива 2 : 1; бомбы обогреваются в кипящей водяной бане; катализатор не применяется. Продолжительность контрольного испытания 5 ч. Критерием стабильности топлива служит количество нерастворимого в нем осадка, образующегося за это время, а также содержание потенциальных смол, т. е. фактических смол в топливе после окисления [7].

Для исследовательских целей применяют, кроме того, и другие методы, например окисление в стеклянных ампулах с измерением поглощения кислорода [8]. Можно использовать приборы, позволяющие измерять поглощение кислорода в течение всего опыта. Кроме количества осадка и поглощения кислорода устанавливают и другие показатели окисления топлива — относительное содержание перекисей, кислот и т. д. Однако основным критерием стабильности авиационных бензинов является устойчивость их к образованию продуктов окислительного распада тетраэтилсвинца, так как этот показатель лимитирует их практическое использование.

По нормам стандартов на химическую стабильность авиационных бензинов при определении ее описанными методами установлены сле-

дующие показатели: для отечественных бензинов (ГОСТ 1052—54) период стабильности не менее 8 ч; для бензинов США (MIL-G-5572E) за 16 ч окисления количество осадка не более 2 мг/100 мл, потенциальных смол не более 6 мг/100 мл [45].

Автомобильные бензины. Химическую стабильность автомобильных бензинов и склонность их к изменениям при хранении оценивают по методам ускоренного окисления; например, определяют индукционный период окисления.

Окисление, согласно стандартизованным методам [5, 7], осуществляется в стальных бомбах, погружаемых в кипящую водяную баню; окисляющий агент — кислород под давлением 7 атм. Топливо в количестве 100 мл заливают в стеклянный стаканчик, помещаемый в бомбу (в методе ASTM в бомбу помещают сосуд несколько иной формы и берут 50 мл бензина [7]). В начале опыта давление возрастает вследствие разогрева кислорода и далее сохраняется постоянным, пока с развитием окислительных процессов не начинается резкое его падение. Этот момент (снижение давления на 0,2 атм) считают концом индукционного периода окисления. Критерием стабильности топлива в этом методе является, следовательно, поглощение кислорода.

В первые годы применения метода определяли и количество смол, образовавшихся в бензине после того, как установлен конец индукционного периода, т. е. потенциальных смол в бензине. Однако абсолютные величины количества смол были очень большими (1000 мг/100 мл и выше), хорошей сходимости в их определении получить было нельзя, и этот показатель признания не получил.

Метод определения индукционного периода окисления бензинов, по мысли его авторов, должен был служить как для сравнительной оценки топлив, так и для предсказания возможных сроков их хранения. Однако собственные их исследования показали, что предсказания можно делать лишь очень приблизительные [9—41]. Последующие многочисленные, в частности автора, исследования подтвердили невозможность более или менее уверенных прогнозов продолжительности хранения бензина по величине его индукционного периода.

Это несоответствие можно объяснить главным недостатком метода — критерий оценки стабильности в методе не соответствует показателю ухудшения качества топлива при хранении. Это ухудшение на практике контролируется по возрастанию количества смол в топливе, а не по поглощению кислорода. Но полное соответствие этих показателей, как указывалось, наблюдается далеко не во всех бензинах. В зависимости от химического состава бензина при его окислении могут преобладать реакции окисления, идущие с поглощением кислорода, или реакции полимеризации, при которых поглощение кислорода незначительно, а смолообразование интенсивно. В таких случаях оценка стабильности бензинов по поглощению кислорода дает неправильный результат.

Несмотря на указанные недостатки, метод определения индукционного периода окисления бензина широко использовался долгие годы и еще в данное время является единственным стандартизован-

ным методом для контрольных целей. Для использования, особенно в исследовательских целях, метод неудобен, поскольку аппаратура его громоздка и требует применения больших физических усилий.

Для оценки химической стабильности автомобильных бензинов как в целях контроля, так и для исследований можно пользоваться тем же прибором, который применяется для определения периода стабильности авиационных бензинов. Метод заключается в окислении бензина воздухом при 110°C в присутствии медного катализатора в течение 6 ч. Количество смол, образовавшихся в бензине за время окисления (прирост фактических смол), служит критерием стабильности бензина [12]; для исследовательских целей определяют и другие характеристики степени окисления бензина.

Этот метод имеет преимущество перед методом индукционного периода как в простоте аппаратного оформления и обслуживания прибора, так и (что самое важное) в существе, поскольку критерий — смолообразование — непосредственно отвечает поставленной перед методом задаче. Точность оценки химической стабильности бензинов описанным методом практически находится в пределах точности определения содержания смол.

Для исследования химической стабильности бензинов применяют и другие методы, например окисление в запаянных ампулах [8, 13]. По этим методам бензин окисляют кислородом воздуха при 100 или 110°C с металлическим катализатором или без него. Критерием служит поглощение кислорода и количество продуктов окисления в бензине.

Некоторые зарубежные фирмы для оценки стабильности бензинов до настоящего времени пользуются старым методом «определения смол в медной чашке» и считают его наиболее надежно гарантирующим качество бензина. Согласно этому методу, 50 мл бензина испаряют в струе воздуха из медной чашки, нагреваемой на водяной бане. Сам сосуд является катализатором окисления и в малостабильном бензине вызывает повышенное смолообразование.

Нормы стандартов на химическую стабильность автомобильных бензинов предусматривают следующие величины индукционного периода окисления: отечественные бензины (ГОСТ 2084—67) А-72, А-76 — не менее 480 мин, А-74 — не менее 800 мин, А-66 — не менее 360 мин; бензин США (MIL-G-3056A) — не менее 480 мин.

Склонность бензинов к химическим изменениям при хранении хорошо оценивается методом лабораторного хранения при умеренных температурах (искусственное старение).

Нами применялся, например, следующий метод. Бензин заливали в склянки (или бутылки) из темного стекла емкостью 1 л, закрывали их пробкой с капилляром для обеспечения обмена воздуха. В бензин опускали на капроновой нити металлические пластинки из стали и латуни, размер которых рассчитывали из соотношений, имеющих место в реальных емкостях (латунь в баке автомобилей). Склянки выдерживали в термостате при $45\text{--}50^{\circ}\text{C}$, причем выключением термостата на ночь имитировали суточные изменения температуры.

Образцы бензина анализировали в начале хранения и через каждые 2 недели на содержание продуктов окисления (смол, кислот, перекисей). Через

3—4 месяца искусственного старения значительные изменения наблюдались даже в сравнительно стабильных топливах, а в легкоокисляющихся бензинах интенсивное смолообразование происходило уже в первый месяц старения. В конце старения дополнительно определяли содержание осадка тетраэтилсвинца и смолистых отложений на дне склянки и фиксировали состояние металлических пластинок.

Условия этого метода наиболее соответствуют условиям реального хранения топлива и позволяют довольно точно предсказать поведение бензина при хранении в емкостях.

Реактивные топлива. Отечественными стандартами на реактивные топлива не предусмотрены какие-либо показатели, контролируемые их склонность к химическим изменениям при хранении. В зарубежные стандарты эти показатели включены [7, 14, 15]. Для их определения применяется тот же метод ускоренного окисления, что и для авиационных бензинов (в бомбах при 100°C и давлении кислорода 7 атм, только продолжительность окисления 16 ч).

Критерием оценки стабильности топлива служит количество потенциальных смол и осадка, образовавшихся в этих условиях.

Стандартами установлена норма на содержание потенциальных смол, которые выражают сумму растворимых (определяются как фактические) и нерастворимых (остаются на стенках сосуда после окисления); отдельно сообщается количество осадка — нерастворимых продуктов, остающихся на фильтре после фильтрации окисленного топлива, но этот показатель не нормируется [7]. По нормам зарубежных, например, американских стандартов на химическую стабильность реактивных топлив и ракетных горючих (спецификации MIL-T-5624G, MIL-T-8313, ASTM D-1655 и MIL-J-25576C, 25558B предусмотрено содержание потенциальных смол за 16 ч окисления не более 14 мг/100 мл для топлив JP-4, JP-5, JP-8, Jet-A и Jet-B, RP-1, RJ-1, а по MIL-J-25656B для JP-6—10 мг/100 мл [7, 14, 45].

Окисляемость реактивных топлив мы оценивали в приборе ЛСА. Топлива окисляли кислородом воздуха в присутствии металлического катализатора (пластинки из электролитической меди) при 110°C . Критерием оценки служило образование в топливе за 8—10 ч окисления потенциальных смол, нерастворимых в топливе смол (но растворимых в полярных растворителях — спирто-бензольной смеси) и осадка (нерастворимого и в полярных растворителях) [12, 13].

Отчасти для оценки окисляемости реактивных топлив Т-6 и Т-7* может служить определение потенциальных смол совместно с определением их термической стабильности. В этом случае окисление проводят при 150°C . Для характеристики изменения топлив при хранении желательны более низкие температуры ускоренного окисления, поэтому вопрос о выборе метода для таких целей нельзя считать решенным.

Ниже приведены результаты оценки химической стабильности реактивных топлив по содержанию потенциальных смол при 150°C :

* Норма на этот показатель пока не установлена.

	Содержание потенциаль- ных смол после окисле- ния (4 ч, по методу ЛСАРТ), мг/100 мл	Точность оценки (рас- хождение результатов параллельных определений), мг/100 мл
T-1	6—22	0—3
ТС-1	4—10	0—3
ТС-7	2—7	0—1
JP-4 (типа широкой фракции для военной авиации)	12—13	0,5—1
JP-1 (типа керосина для воен- ной авиации)	11—15	2—3
ATF (типа керосиновой фракции для гражданской авиации)	5—17	0,5—4,5

Для оценки склонности реактивных топлив к химическим изменениям при хранении нами также использован метод искусственного старения. Его осуществляли, как это описано выше для бензинов. Кроме стали в топливо помещали бронзу различных марок. Критериями оценки изменений топлива служило образование в нем смол и органических кислот; в конце старения определяли количество нерастворимых в топливе смол (отложения в сосуде и на пластинках) и осадка (нерастворимого в полярных растворителях). Значительные изменения товарных реактивных топлив по этим показателям наблюдались обычно через 4—7 месяцев лабораторного хранения. Лабораторное хранение при 70° С позволяло различить топлива по их склонности к окислению уже через несколько недель [16].

Дизельные топлива. Окисляемость дизельных топлив не входит в число показателей, контролируемых стандартами. Однако при производстве и применении дизельных топлив за рубежом этой характеристике уделяется значительное внимание.

Для оценки стабильности дизельных топлив при хранении применяют методы ускоренного окисления и искусственного старения. Критериями в этих методах служат в основном образование нерастворимых продуктов окисления и изменение цвета топлива. Искусственное старение дизельного топлива осуществляют так же, как бензинов и реактивных топлив. Количество нерастворимых продуктов окисления определяют взвешиванием или по степени пропускания света [17], изменение цвета контролируют колориметрами.

Для оценки стабильности дизельных топлив при хранении нами применялась методика ускоренного окисления [18], согласно которой топливо окисляли в присутствии медного катализатора при 120° С в течение 2 ч в закрытом сосуде. Критериями оценки служило образование осадка, смол и кислот. В табл. 68 приведены данные, характеризующие эту методику.

Окисление можно осуществлять как в приборе ЛСАРТ (ГОСТ 9144—59), так и в другом (например, для определения смол по ГОСТ 8489—58). Для исследовательских целей удобен прибор [19], позволяющий окислять одновременно в равных условиях несколько образцов топлива с регистрацией поглощения кислорода и отбором проб

Таблица 68. Результаты оценки стабильности дизельных топлив методом ускоренного окисления

Топливо	Содержание, мг/100 мл		Кислотность, мг КОН/100 мл
	растворимых смол	нерастворимых продуктов	
Сернистое прямой перегонки			
средние значения	15—26	5—15	0,2—4,2
расхождение результатов параллельных определений	3—7	0—2	0—0,8
Сернистое с компонентами крекинга			
средние значения	10—49	6—10	2,1—3,75
расхождение результатов параллельных определений	4—8	0—2	0,2—0,4
Гидроочистки			
средние значения	9—17	0,6—4,5	1,0—5,8
расхождение результатов параллельных определений	0—2,0	0,5—1,2	0,01—0,2

по ходу опыта. Окисление проводят в стеклянных колбах с обратным холодильником при 120° С в среде кислорода, который периодически добавляют в систему. Топливо непрерывно перемешивают магнитной мешалкой; можно вводить металлический катализатор. Обычно в этих условиях окисление продолжают 10 ч, измерения и отбор проб проводят каждый час. Критерием оценки служит поглощение кислорода в течение опыта, количество продуктов окисления (кислот смол по оптической плотности) и осадка, образовавшегося по окончании испытания. В США есть стандартный метод (ASTM D-2274—66).

Оценку стабильности дизельных топлив при хранении методом искусственного старения проводили при 45—50° С в склянках с капиллярами для доступа воздуха в присутствии металлических катализаторов — стали и латуни.

В этих условиях значительные химические изменения в обычных товарных топливах наблюдаются через 3 месяца. Критерием оценки стабильности топлив служит количество осадка, которое определяли взвешиванием нерастворимых в топливе смол, осевших в сосуде, и смол, растворимых в топливе (фактических), а также органических кислот. Дополнительно проводили наблюдение за изменением состояния поверхности и массы металлических пластинок. Имеется также несколько методов, в основу которых положены реакции с другими, чем кислород, химическими агентами либо определение тех или иных физико-химических показателей, характеризующих потенциальную способность топлив к химическим изменениям: например, методы, основанные на измерении химической активности топлива. К ним относится метод измерения критического потенциала окисления, который применяют главным образом для исследования эффективности топливных присадок [20], а также метод сравнения реакционной способности топлив по отношению к серной кислоте или другим

реагентам (спиртовому раствору сернистого ангидрида) [21]. Однако широкого применения эти методы не получили.

Надежным методом, сравнительно быстро дающим непосредственную оценку стабильности топлив, является опытное хранение их в топливных баках машин. С его помощью можно проверять лабораторные рекомендации. Этот метод целесообразно применять, когда имеется достаточное количество образца (100—200 л).

ОЦЕНКА СКЛОННОСТИ ТОПЛИВ К ИЗМЕНЕНИЯМ В ТОПЛИВНОЙ СИСТЕМЕ ДВИГАТЕЛЯ

Лабораторные методы оценки склонности топлив к изменениям в топливной системе двигателя отличаются от методов оценки химической стабильности топлив при хранении особенностями, имеющимися и в действительности. В большинстве своем эти методы более или менее точно моделируют температуру топлива в топливной системе, удельные расходы его, давление, наличие металлов, характерных для данного типа двигателя, соотношение металла и топлива и др. Критерии оценки поведения топлива в топливной системе также выбирают как можно ближе к реальным.

Поскольку такие методы не могут воспроизвести реальных расходов топлива и продолжительность испытания не может быть чрезмерной, в них применяют какие-либо упрощения или ужесточение одного или нескольких параметров, но при этом не должны искажаться реальные процессы изменения топлив в двигателе.

Авиационные бензины. Стандартных или каких-либо общепринятых методов оценки стабильности авиационных бензинов при эксплуатации не имеется. Из исследовательских необходимо отметить метод оценки склонности бензинов к образованию смолистых отложений и нагаров в топливной системе двигателя. Это видоизмененный метод [22] оценки автомобильных бензинов (см. ниже).

Продолжительность испытания авиационного бензина 4 ч, всасывающий патрубок удлинен до 3 м в соответствии с длиной всасывающей трубы двигателя.

Критерием оценки служит количество смол, отлагающихся на дюралевой вставке, помещаемой внутрь патрубка. Режим испытания переменный в соответствии с целью исследования. Количество отложений устанавливали по приросту массы дюралевой трубки, высушенной при 150° С в течение 1 ч.

Метод позволяет выяснить влияние различных факторов (температуры, состава топлива и др.) на смолоотложение в двигателе.

Автомобильные бензины. Метод определения содержания фактических смол, являющийся стандартным во всех странах мира для топлив всех типов, был предназначен при разработке для оценки склонности бензинов к образованию отложений в топливной системе карбюраторных двигателей. Однако впоследствии было признано, что поведение топлива в двигателе характеризуется этим методом

лишь приближенно и сейчас его в основном используют для технического контроля за производством топлив.

В последние годы появились методы, предназначенные для оценки склонности топлив к образованию отложений во впускной системе и на клапанах автомобильного двигателя [22—24]. Одним из них является метод оценки стабильности бензинов в условиях применения [23], который предназначен для определения склонности бензинов к смолоотложению в карбюраторе и впускных клапанах.

Метод основан на измерении количества отложений, образующихся в специально сконструированном подогреваемом патрубке, соединенном с одноцилиндровым двигателем. Размеры и расположение патрубка подобраны так, чтобы все отложения собирались в нем. Условия испытания — скорость подачи топлива, соотношение воздух : топливо, температура топливо-воздушной смеси в карбюраторе — строго регламентированы. Количество отложений в патрубке определяют, смывая их растворителем и взвешивая осадок после отгонки этих растворителей. Патрубок промывают последовательно *n*-пентаном и тройным растворителем (ацетоном, метанолом, бензолом). Основным критерием стабильности бензина является количество отложений, нерастворимых в *n*-пентане. На одно определение требуется 15 л топлива, продолжительность испытания 13,5 ч; температура воздуха 150° С; соотношение воздух : топливо 13 : 1, температура патрубка 255° С. Количество нерастворимых в пентане отложений при оценке некоторых бензинов достигает 800 мг.

Отечественный метод, предназначенный для аналогичных целей [22], основан на измерении (взвешиванием) количества отложений, образующихся на специальной пластинке во всасывающем патрубке одноцилиндрового двигателя установки ИТ9-2 в регламентированных условиях.

Установка ИТ9-2 (предназначенная для определения октанового числа бензинов) для оценки количества смолоотложений несколько реконструирована; во всасывающий патрубок на время испытаний помещают съемную алюминиевую пластинку (изогнутую по форме внутренней поверхности трубы); для уменьшения пульсации топливо-воздушной смеси добавлена дроссельная втулка; карбюратор двигателя оборудован устройством (штихпробером) для измерения расхода бензина.

Пластинку перед опытом прокаливают, охлаждают и взвешивают. Испытание ведут в течение 1 ч при 130° С (максимальное смолоотложение) [22] и расходе бензина 1,5 кг/ч. По окончании испытания пластинку с наружной стороны очищают спирто-бензольной смесью, сушат и взвешивают. Прирост массы пластинки является показателем склонности бензина к смолоотложению во всасывающей системе *. Точность метода в среднем $\pm 9\%$, чувствительность его к составу бензина удовлетворительная [22].

На рис. 78 приведена схема прибора для оценки стабильности бензинов в топливной системе двигателя [22].

* Пластинку затем прокаливают при 500—600° С и применяют повторно.

Реактивные топлива. Описанные выше методы определения количества потенциальных смол в реактивных топливах [7, 12], позволяющие установить количество нерастворимых смол, служат и для оценки склонности топлив к образованию отложений в топливной системе двигателя. Суммарное количество нерастворимых продуктов, отложившихся при окислении топлива в стеклянном сосуде и на металлическом катализаторе [12], характеризует потенциальную возможность образования таких отложений в двигателе. Окисление, согласно этим методам, проводят при 100—110° С, что в основном соответствует температуре топлива в реактивных самолетах с дозвуковыми скоростями (или немного превышает ее).

В табл. 69 приведены примерные результаты оценки реактивных топлив по количеству потенциальных отложений.

Эти методы представляют наибольший интерес для оценки топлив, содержащих непредельные углеводороды, а также высококипящих топлив.

В последние годы интенсивно разрабатываются методы оценки стабильности топлив в топливной системе теплонапряженных двигателей (с топливо-масляными радиаторами), а также сверхзвуковых самолетов, т. е. термической ста-

Рис. 78. Прибор для оценки стабильности бензинов в топливной системе двигателя по методу [22]:

1 — корпус патрубка; 2 — сменная пластинка; 3 — штифт для упора пластинки; 4 — дроссельная втулка; 5 — термометр.

бильности топлив.

Таблица 69. Результаты оценки реактивных топлив по количеству потенциальных отложений [12]

Топливо	Содержание, мг/100 мл				
	растворимых смол	нерастворимых смол	осадка	нерастворимых смол и осадка	всех продуктов окисления
Т-1	20	5	2	7	27
ТС-1	15	4	2	6	21
Т-2	13	4	1	5	18
С непредельными углеводородами	28	7	1	8	36

Первоначально были сделаны попытки оценивать термическую стабильность реактивных топлив химическими методами — реакцией с серной кислотой или другими реагентами, через коксовое число, определением содержания серы, но вскоре предпочтение было отдано методам, основанным непосредственно на окислении топлива при температурах, характерных для топливной системы самолета. Методы, основанные на термоокислении топлив, принято разделять на статические и динамические. Однако опыт показывает, что такое разделение следует дополнить, выделив методы, оценивающие воздействие топлив при высоких температурах на трущиеся поверхности металлов. Это разграничение вызвано тем, что многие топлива, имеющие удовлетворительные свойства при оценке по статическим и динамическим методам, в двигателе отрицательно действуют на топливную аппаратуру вследствие низких противоизносных свойств или повышенной коррозионной агрессивности.

Статические методы оценки термической стабильности реактивных топлив. Предложено несколько вариантов методов, основанных на окислении небольшого объема топлива в замкнутом сосуде. Главным показателем оценки термической стабильности топлив в статических методах служит количество осадка, образовавшегося в топливе за определенное время. Дополнительно можно фиксировать количество растворимых смол или органических кислот, изменение массы металлической пластинки-катализатора и т. д.

Наиболее широко в СССР применяется первый стандартизованный метод ЛСАРТ [5, 6], согласно которому топливо окисляют в стеклянных стаканах, помещенных в герметичную стальную бомбу, при 150°C в течение 4 ч кислородом воздуха, находящегося в бомбе. Количество топлива 50 мл, соотношение воздух : топливо 2 : 1. Топливо окисляют в присутствии катализатора — пластинки из электролитической меди, образовавшийся осадок отфильтровывают на бумажном фильтре и термическую стабильность выражают в миллиграммах осадка на 100 мл топлива.

Для некоторых топлив (Т-6, Т-7) стандартным статическим методом служит метод ТСРТ-2* (ГОСТ 11802—66) [25]. Так же как и метод ЛСАРТ, он основан на окислении топлива воздухом в замкнутом сосуде в присутствии медного катализатора (рис. 79). Топливо в количестве 50 мл помещают в стеклянный стакан, который ставят в герметичную стальную бомбу, снабженную манометром для контроля за герметичностью бомбы в процессе окисления. Соотношение воздух : топливо около 3,5 : 1. Бомбу помещают в металлический термостат и выдерживают в течение 5 ч, при этом на нагрев топлива до 150°C требуется 1 ч. Показателем оценки термической стабильности топлива служит количество осадка, образовавшегося при окислении (отфильтровывается на бумажный фильтр), а также растворимых в топливе смол (потенциальных) и нерастворимых отложений

* Включен как обязательный в ГОСТ 16564—71 на топливо РТ.

(последние определяют при окислении в тех же условиях, но без катализатора).

В США и других странах стандартного статического метода определения термической стабильности топлив не имеется, так как реактивные топлива оценивают динамическими методами (см. стр. 266). Стандартный метод окисления в бомбах служит для оценки

окисляемости топлив при невысоких температурах (100°C) и характеризует склонность их к образованию смол при хранении и отложений в топливной системе дозвуковых самолетов.

Метод КОС (коррозия, осадок, смолы) [26] основан на использовании стеклянного реактора, позволяющего вести окисление топлива, периодически освежая окисляющий воздух. Реактор помещен в термостатирующую жидкость и сообщается с атмосферой через обратный водяной холодильник. Топливо (100 мл) окисляется в присутствии металлического катализатора в течение 6 ч при 150°C . Критериями оценки служат количество образовавшегося осадка, которое определяется фильтрацией окисленного топлива через стеклянный фильтр № 4, отложения на пластинке и коррозия металла пластинки.

Метод с заменой топлива [27] заключается в окислении сравнительно большого объема топлива (400 мл) в стеклянном сосуде с обратным холодильником. Первоначальное соотношение воздух : топливо в сосуде 1 : 1. В сосуд помещают металлические пластинки из разных металлов и погружают его в масляную баню, нагретую до 120°C . Через 5 ч окисления топливо заменяют свежим, а в окисленном определяют содержание осадка, фильтруя его через биологический фильтр № 4; по истечении 25 ч окисления (5 свежих порций топлива) устанавливают суммарное количество осадка, выражаемое в процентах, а также количество отложений на металлических пластинках, коррозию их и общее изменение массы (метод предложен для оценки коррозионных свойств топлив).

Имеются и другие варианты статических методов [28—30], получившие применение в исследовательских работах. Каждый рассмотренный метод имеет преимущества и недостатки. Метод ЛСАРТ прост в применении, требует немного топлива, но ему присущи недостатки, общие для статических методов, — например ограничен-

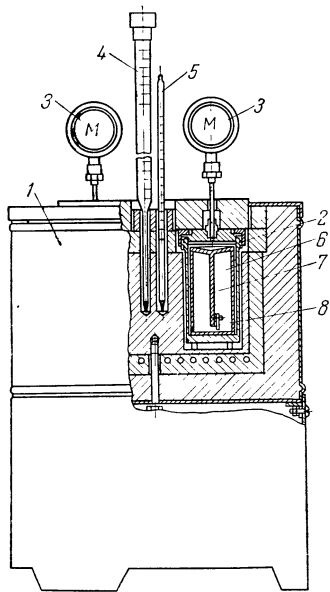


Рис. 79. Прибор ТСРТ-2 (ГОСТ 11802—66):

1 — термостат; 2 — бомба; 3 — манометр; 4 — контактный термометр; 5 — контрольный термометр; 6 — стеклянный стакан; 7 — стеклянная трубка с крышкой; 8 — медная пластинка.

ность характеристики свойств топлив. Такой же недостаток имеет и метод ТСРТ-2. Положительной стороной этого метода является большой запас воздуха и применение дополнительных показателей — количества потенциальных смол и отложений.

Метод КОС и метод с заменой топлива имеют общий недостаток — окисление при сообщении с атмосферой, что не позволяет надежно применять высокие температуры вследствие испарения топлива. Положительной стороной метода КОС является перемешивание топлива, интенсифицирующее окисление и коррозию, а также разносторонняя оценка высокотемпературных свойств топлива (три дополняющих друг друга показателя). Последнее относится и к методу с заменой топлива. Значительное количество топлива, применяемое по этому методу, хотя и создает неудобства, но повышает его точность. Смена топлива — очень правильный методический прием для оценки его коррозионных свойств, поскольку при этом на металл действуют постоянно коррозионно-агрессивные компоненты, первоначально присутствующие в топливе. Однако длительный анализ (25 ч) нельзя признать удобным для лабораторной практики. Имеется модификация этого метода и прибора (рис. 80) [31]: топливо меняют через каждые 3 ч (по 110 мл). Оба варианта дают идентичные результаты.

Есть и другие статические методы оценки термической стабильности реактивных топлив [28, 31].

Нормы отечественных стандартов на термическую стабильность реактивных топлив предусматривают следующие величины. Для Т-2 содержание осадка по ЛСАРТ — 12, для ТС-1 — 10 и для Т-1 — 18 мг/100 мл; для Т-6 и Т-7 содержание осадка по ТСРТ-2 6 мг/100 мл, нерастворимые отложения отсутствуют. Большую норму по содержанию осадка для топлива Т-2 (по сравнению с топливом ТС-1) нельзя признать логичной, так как вследствие облегченного фракционного состава термическая стабильность его выше, чем топлив других сортов.

Динамические методы оценки термической стабильности реактивных топлив. Главное преимущество этих методов перед статическими состоит в том, что они по основным параметрам довольно точно моделируют условия топливной системы самолета. Эти методы основаны на непрерывном прокачивании нагретого топлива через элемент топливного

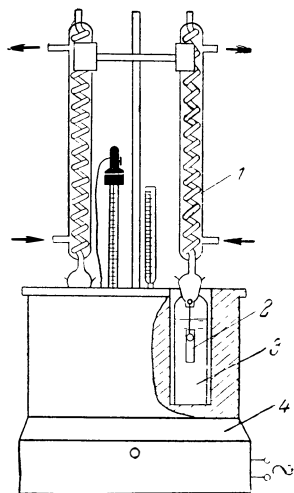


Рис. 80. Прибор для метода с заменой топлива (вариант с меньшим объемом):

- 1 — обратный холодильник;
- 2 — металлическая пластина;
- 3 — колба с испытуемым топливом;
- 4 — термостат прибора ЛСАРТ.

фильтра при температуре и со скоростью, соответствующими реальным условиям полета. Основным критерием оценки служит степень засорения фильтра осадком, образующимся при нагреве, которая выражается продолжительностью испытания до предельного значения перепада давления на фильтре или величиной этого перепада за время испытания. Кроме того, оценивается склонность топлива к образованию отложений на нагретой поверхности металла.

В США динамический метод оценки термической стабильности топлив стандартизован [7]. Разнообразные динамические методы построены по одному принципу и различаются в основном конструктивным оформлением [32—36].

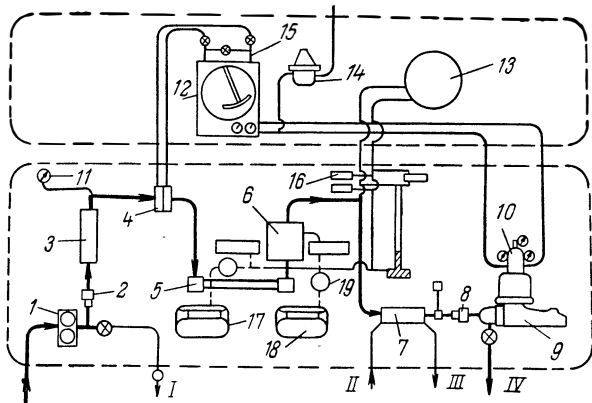


Рис.81. Схема стенда с автоматическим управлением для определения термической стабильности реактивных топлив в динамических условиях:

1 — насос; 2, 8 — фильтры; 3 — ротаметр; 4 — тарированное отверстие; 5 — подогреватель; 6 — фильтр; 7 — холодильник; 9 — клапан расхода; 10 — индикатор нарушения подачи воды; 11 — индикатор давления; 12 — индикатор — регулятор расхода; 13 — запись перепада давления; 14 — регулятор давления воздуха; 15 — обводная линия; 16 — выключатель избыточного давления; 17 — индикатор температуры подогревателя; 18 — индикатор температуры фильтра; 19 — регулируемый автотрансформатор.

Линии: I — слив из регулятора; II — вход воды; III — выход воды; IV — топливо после испытания.

Стандартный метод США «CFR coker test»*, ASTM-D-1660—64 (ранее, «Erdco coker test») осуществляют на установках с ручным управлением, полуавтоматических и автоматических (рис. 81), работающих в одинаковых условиях и дающих одинаковую оценку [7].

Топливо нагревается в концентрической трубе, внутри которой расположен нагревательный элемент. Корпус фильтра подогревается дополнительно. Контрольный фильтр имеет отверстия размером 20 мк и изготовлен из сплавленного порошка нержавеющей стали. Считают, что подогреватель моделирует тепловые условия топливомасляного радиатора самолета, охлаждаемого топливом, а подогрев фильтра учитывает дополнительный нагрев форсунками. Условия

* «Испытание в коксообразователе Координационного исследовательского совета по топливам».

испытания всех топлив одинаковы, за исключением температуры подогревателя и фильтра, которая установлена стандартами для топлива каждого типа (табл. 70). Топлива менее «ответственные» испытывают при 150° С в подогревателе и 204° С на фильтре; топлива для высокоскоростных летательных аппаратов — при 204° С в подогревателе и 260° С на фильтре. Остальные условия можно видеть из табл. 71, где сведены параметры различных динамических методов.

Критерием оценки стабильности топлива в стандартном методе США служит перепад давления на фильтре за 5 ч испытания, а также

Таблица 70. Условия испытания реактивных топлив по стандартному динамическому методу CFR (США) [7, 11, 45]

Топливо	Температура, °С		Допустимые нормы за 5 ч, не более	
	топлива в подогревателе	держателя фильтра	отложения в подогревателе, баллы	перепад давления на фильтре, мм рт. ст.
Для военной авиации				
JP-4	149	204	3	76
JP-5	204	260	3	76
JP-6	218	274	Светло-коричневые	254
Товарное типа керосина п широкой фракции . . .	149	204	2	305

количество отложений на подогревателе, выражаемое в баллах (от 0 до 4), причем 0 соответствует лучшему состоянию подогревателя, а 4 — худшему. По этим показателям судят о высокотемпературных свойствах топлив, и оба они нормируются стандартами на топлива (см. табл. 70).

За последние годы разработаны новая модель установки для оценки стабильности топлив, предназначенных для сверхзвуковых самолетов со скоростями 2—3 М и, следовательно, более высокой температурой топлива [37], а также установка NTU Esso для непрерывной оценки изменения свойств топлива и образования отложений (по коэффициенту теплопередачи) [37]. Испытания топлив на этих установках проводят при 260—370° С.

Отечественный динамический метод [38], предусмотренный в ГОСТ 16564—71 на реактивное топливо РТ, оценивает термическую стабильность по степени засорения фильтра (перепаду давления в конце испытания) и по состоянию поверхности подогревателя (в баллах). Испытание проводится в течение 5 ч при температуре топлива в подогревателе 150° С и на фильтре 180° С. Перепад давления на фильтре за время испытания не должен превышать 0,1 ат, а отложения на поверхности подогревателя 2 баллов (меньший балл характеризует лучшее состояние поверхности).

Таблица 71. Условия испытания по различным динамическим методам оценки термической стабильности топлив

Метод	Общее количество топлива для испытаний, л	Способ обогрева топлива	Материал подогревателя	Продолжительность испытания топлива в зоне нагрева, сек	Производительность, л/ч	Давление перед фильтром, атм	Продолжительность испытания, мин	Предельный перепад давлений, мм рт. ст.	Температура испытания **, °С	Размер отверстий фильтра в свету, мм
CFR	20	Электричеством	Алюминий	20	2,7 кг/ч	10,5	300	625	149/204; 204/260	20
Shell	1,3	Электричеством	»	20	40 мл/мин	17,6	—	—	232	5
ЛТС	17 *	Горячим воздухом	Нержавеющая сталь	120	2,8	3	300	345	120—200	20 ***
ЦИАМ	150—250	Термостатирующей жидкостью	—	~60	25	3	300—600	760	150/180	12—15 ***
ВНИИ НП	12—15	Трением металлических дисков в топливе, электричеством	Диски из авиационной бронзы	—	2,3	4	300	360	120—200	12—15 ***

* При работе с циркуляцией 4 л.

** В числителе — температура подогревателя, в знаменателе — температура фильтра.

*** Фильтры можно по желанию ставить с любыми отверстиями, указан применяемый в данное время.

Представление о точности динамических методов дает метод ЛТС [36]. При продолжительности испытания до 60 мин расхождения между результатами параллельных определений составляют в среднем 10 мин; при продолжительности 180—240 мин — 35 мин. При продолжительности более 300 мин термическая стабильность выражается величиной перепада давления и средние расхождения между результатами параллельных определений составляют 45 мм рт. ст.

Термическую стабильность динамическими методами можно оценивать как при однократной прокачке топлива («на проток»), так и при циркуляции определенного объема топлива в течение 5 ч через нагреватель и фильтр. Сравнение показало, что при этих схемах топлива располагаются по термической стабильности в одинаковом порядке. Однако некоторые из них (например, содержащие легкоокисляющиеся компоненты) оцениваются как менее стабильные при работе с циркуляцией и как более стабильные при работе на проток.

Окисление углеводородов топлива, весьма незначительное при однократной прокачке топлива через нагретый змеевик (время пребывания топлива в змеевике ~ 2 мин), усиливается с увеличением времени циркуляции; следовательно, оценка топлив может быть искажена. Отклонение от истинных результатов происходит также при испытании методом циркуляции топлив, содержащих присадки: в конце 5-часового испытания концентрация присадки в топливе может значительно отклоняться от первоначальной.

Эти обстоятельства заставляют считать более правильным метод испытания с однократной прокачкой топлива. К испытанию с циркуляцией приходится, однако, прибегать в тех случаях, когда количество образца ограничено.

Из других динамических методов оценки термической стабильности топлив отметим более мелкие лабораторные модели [16, 33].

В методе, позволяющем оценить до 1,3 л топлива [16], используется циркуляция через алюминиевый змеевик со скоростью 40 мл/мин под давлением 17,6 кг/см²; время пребывания топлива в змеевике 20 сек, температура нагрева 232° С. Фильтр применяется диаметром 1,5 см и толщиной 0,3 см, с отверстиями размером 5 мк, из порошка нержавеющей стали.

Есть установка, использующая 100 мл топлива [16], которое прокачивают через фильтр при помощи медицинского шприца, работающего от мотора. Между шприцем и фильтром расположен стеклянный теплообменник. Фильтр бумажный (авиационный) с отверстиями диаметром 0,8 мм.

На небольшой лабораторной установке [33], работающей при низком давлении, оценивают термическую стабильность топлив по степени образования отложений, образующихся в стеклянном змеевике. Топливо (4 л) движется под давлением воздуха (0,2 кг/см²) через змеевик из пирексовой трубки диаметром 4 мм, длиной 2 м. Змеевик погружают в масляную баню, нагретую до 204° С; испытание длится 3—4 ч. Топливо, пройдя через конденсатор, готово для

исследования, змеевик осматривают и степень отложений оценивают в баллах.

Эти методы или их элементы с успехом используют в исследовательской работе.

Методы, учитывающие действие топлива на трущиеся пары металлов. Лабораторные методы оценки воздействия топлива на трущиеся детали топливной системы не разработаны. Косвенно для этой цели могут служить упоминавшийся выше метод ВНИИ НП (трущиеся диски в горячем топливе) [46], а также метод оценки противозносных свойств [39].

В последнем методе моделируются реальные условия трения по скорости относительного скольжения поверхностей, периодичности их контакта и температуре. Трущуюся пару (стальную проволоку на вращающемся диске и ролик) помещают непосредственно в нагреваемое топливо и нагружают по определенной программе. Критерием оценки противозносных свойств топлива служит величина нагрузки, при которой происходит заедание трущихся поверхностей (критическая нагрузка заедания). Но и этот метод не оценивает в достаточной мере явления износа, резкого ухудшения взаимодействия и заклинивания трущихся деталей плунжеров топливных насосов, наблюдающихся при использовании отдельных образцов топлива.

Некоторые топлива нельзя полностью охарактеризовать и по степени образования отложений в нагревателе, определяемой в качестве дополнительного показателя в динамических методах, поскольку она оценивает склонность топлива к смоло- и лакообразованию, тогда как надо оценить прежде всего его коррозионные или, точнее, антифрикционные свойства. Достоверная оценка этой важной эксплуатационной характеристики топлив с помощью простого лабораторного метода является неотложной методической задачей; в последние годы разработан ряд методов [47—50], которые проходят экспериментальную проверку применительно к топливам.

Для определения противозносных свойств топлив (при температурах до 150°C) с успехом используют укрупненные лабораторные стенды, основанные на применении полноразмерных агрегатов топливной аппаратуры реального двигателя, например стенд ПСТ-1 (рис. 82) [40, 41]. Противозносные свойства топлива этим методом оценивают по потере массы специальной вставки контрольного плунжера в роторе насоса. Метод дает результаты, хорошо совпадающие с результатами испытаний топлив на полноразмерных двигателях.

Недостатком укрупненных стендов подобного типа является применение значительной циркуляции топлива, но и с циркуляцией количество топлива, необходимого для одного испытания, составляет 50—70 л. Применение методов с воспроизведением реальных расходов топлива обходится дорого, поэтому использование их ограничено.

Сопоставление результатов оценки термической стабильности топлив различными лабораторными методами и испытаний их на стендах с реальной топливной аппаратурой показывает, что в основном эти результаты совпадают для большинства образцов. Однако

имеются и отклонения, объясняемые отмеченными выше недостатками лабораторных методов. Топлива, которые по количеству осадка или фильтруемости оценивают лабораторными методами как относительно стабильные, в реальной аппаратуре иногда ведут себя неудовлетворительно, поскольку такие методы не всегда могут выявить полностью свойства топлива при высоких температурах и его воздействие на детали аппаратуры двигателя.

Дизельные топлива. Оценка стабильности дизельных топлив в топливной системе двигателя приобретает важное значение в связи с созданием все более форсированных двигателей с повышенным тепловым режимом. При 160—170 °С ухудшается стабильность топлив практически любого химического состава, не говоря о топливах, содержащих малостабильные компоненты.

Предсказать склонность топлив к образованию отложений на деталях топливной системы ориентировочно можно на основании лабораторных методов ускоренного окисления. Для этой цели использовали метод окисления в бомбах при 140—160 °С в присутствии металлического катализатора [18] (см. стр. 258).

Основным критерием оценки поведения топлива в топливной системе двигателя служит образование нерастворимых в топливе продуктов, которые могут отлагаться на деталях топливного тракта. Примерная оценка различных образцов дизельных топлив и их компонентов по этим показателям приведена в табл. 72. При высокотемпературном окислении дизельных топлив, так же как и реактивных, главным результатом химических изменений является выделение твердой фазы (см. гл. 2). Поэтому для предварительной оценки стабильности дизельных топлив в топливной системе двигателя можно также использовать метод определения фильтруемости при повышенных температурах. Нами для этой цели без каких-либо изменений применен стенд, а также метод ЛТС, разработанные для оценки термической стабильности реактивных топлив [36] (см. рис. 39).

За рубежом применяют установки, сконструированные для дизельных топлив, на которых оценивают их фильтруемость как обычных, так и при повышенных температурах [24, 42]. Определение

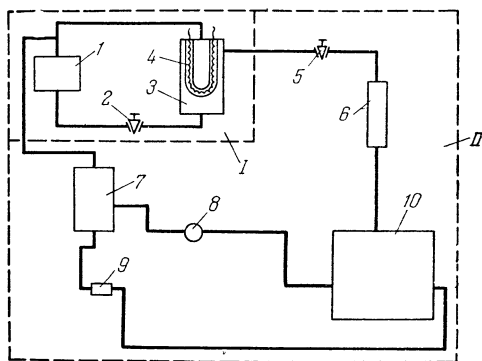


Рис. 82. Гидравлическая схема стенда ПСТ-1 для оценки противозносных свойств топлив:

I — горячий контур; *II* — холодный контур; 1 — топливная аппаратура ТРД; 2 — дроссельный кран; 3 — топливная колонка; 4 — электродогреватель; 5 — регулировочный кран; 6 — холодильник; 7 — ресивер; 8 — подкачивающий насос; 9 — кран-клапан; 10 — топливный бак.

**Таблица 72. Результаты оценки термической стабильности
дизельных топлив и их компонентов по лабораторному
методу окисления при высокой температуре (160° С)**

Топливо	Содержание, мг/100 мл		Кислотность, мг КОН/100 мл
	осадка	смола	
Сернистое прямой перегонки			
средние значения	10—17,4	19—85	4,2—4,7
расхождение результатов параллельных определений	0,8—5,2	3—6	0,25—0,7
Сернистое с компонентами каталитического крекинга			
средние значения	13—20	19—70	4,6—5,0
расхождение результатов параллельных определений	2,8—4,2	1—2	0,5—1,0
Газойль каталитического крекинга			
средние значения	16,2	103	3,3
расхождение результатов параллельных определений	0,4	2	0,6
Керосин термического крекинга			
средние значения	6,8	65	4,1
расхождение результатов параллельных определений	0,8	9	0,2
Гидроочистки (ДЛ)			
средние значения	3,6—6,8	27—38	2,5—2,9
расхождение результатов параллельных определений	0—1,4	0,5—5	0,25—1,0

Фильтруемости сочетается иногда с предварительным старением топлива при умеренных температурах (45—50° С), что дает возможность глубже оценить свойства топлива. Критерием оценки обычно служит степень засорения топливного фильтра после испытания.

Более полно стабильность дизельного топлива в топливной системе двигателя можно оценить на стендах, моделирующих не только фильтрующие элементы, но и форсунки двигателя. Такие стенды [43, 44] полностью воспроизводят топливную систему реального двигателя и режимы его работы, они представляют собой топливную систему двигателя до камеры сгорания (рис. 84). Требуемая температура топлива в форсунках создается электрообогревом металлического блока, заключающего форсунки.

Критериями оценки кроме количества отложений на топливном фильтре форсунки служат количество смолисто-лаковых отложений на иглах распылителей форсунок, состояние их поверхности и подвижность после испытания при 125—185° С. Испытывая одно и то же топливо при различных температурах, можно установить предельную температуру, выше которой работоспособность топливной системы на данном топливе ухудшается.

Продолжительность испытания 15 ч [43] или 20 ч [44]. Количество топлива, требующегося на испытание, зависит от того, ведется ли оно с циркуляцией топлива или с одноразовой его прокачкой. При

циркуляции топлива по методике [43] с продолжительностью испытания 15 ч требуется 4 л топлива. При одноразовой прокачке на этом же стенде расходуется 30 л топлива (на испытание при одной температуре). Устройство стенда [43] (раздельное питание секций) позволяет одновременно вести испытание одного топлива при разных температурах или различных топлив при одинаковой температуре.

Здесь уместно напомнить те же соображения о сравнении схем работы с циркуляцией и «на проток», которые приводились при обсуждении оценки термической стабильности реактивных топлив:

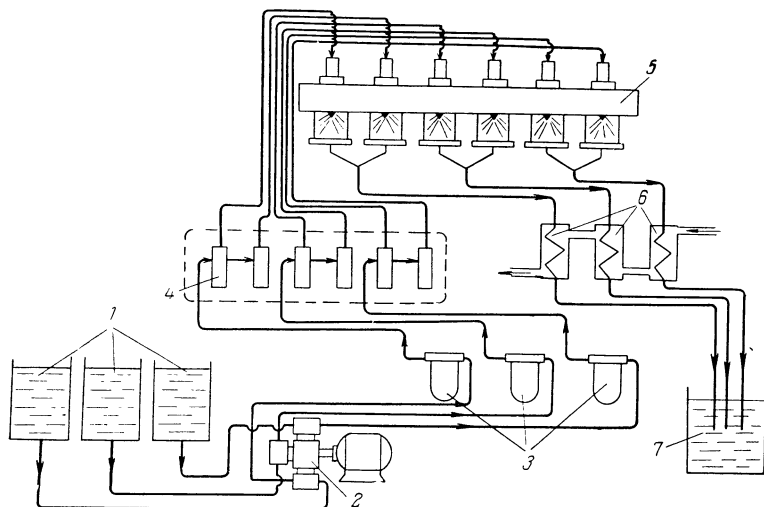


Рис. 83. Схема форсуночного стенда для оценки склонности дизельных топлив к смолоотложению в топливной системе:

- 1 — расходные топливные баки; 2 — подкачивающая помпа; 3 — топливные фильтры; 4 — секции топливного насоса; 5 — обогреваемый блок форсунок с камерами распыления; 6 — холодильники; 7 — приемная емкость.

предпочтительна работа с одноразовой прокачкой, но из-за экономии топлива приходится удовлетворяться работой с циркуляцией меньшего объема его.

В табл. 73 приведены примерные результаты оценки стабильности дизельных топлив в топливной системе на форсуночном стенде, моделирующем топливную систему дизельного двигателя. Результаты оценки топлив, полученные на форсуночных стендах, хорошо совпадают с результатами, полученными в реальных двигателях при длительной их работе.

Несмотря на важность оценки поведения топлив в топливной системе двигателя, стандартами в СССР и за рубежом нормируется только термическая стабильность реактивных топлив. Каких-либо показателей, гарантирующих стабильность топлив другого типа при

**Таблица 73. Результаты оценки стабильности дизельных топлив
в топливной системе двигателя по испытанию
на форсуночном стенде [43] (по данным Е. Г. Кузнецова)**

Сернистое топливо прямой перегонки	Определение	Масса отложений на фильтре форсунки, мг	Толщина отложений на поверхности и лы распылителя, мм	Усилие извлечения иглы, кг	
Образец 1 при 155 °С	1	0,6	Отсутствуют	Свободна	
	2	0,8	То же	0,6	
	при 170 °С	1	1,5	Следы	0,6
		2	1,4	»	Свободна
	при 185 °С	1	4,4	0,4	12,4
		2	4,6	0,25	14,2
Образец 2 при 170 °С	1	3,3	0,2	Свободна	
	2	3,1	Следы	»	
	при 185 °С	1	4,2	0,3	1,4
		2	4,4	0,55	1,7

их применении, не имеется. Однако поведение топлива в двигателе служит решающим фактором экономичного и надежного использования техники. Следствием этого является значительное количество методов, разработанных для топлив различного типа.

При оценке стабильности топлив в топливной системе необходимо иметь в виду следующие положения. Полное представление о поведении топлива может дать только достаточно длительное испытание его в реальном двигателе. Однако этот способ дорог, малодоступен и требует много времени. Лабораторные методы просты, доступны и позволяют быстро получить результат, но недостаточно надежно оценивают многостороннее проявление свойств топлива в двигателе. Испытания на стендах, моделирующих топливную систему, сочетают в себе достоинства и первых, и вторых методов, но им присущи и некоторые недостатки — время и количество топлива требуются все же значительные, и не каждый образец топлива может быть испытан.

Исходя из этого, как правило, при оценке топлив пользуются комплексом методов, который включает: проверку всех образцов лабораторными методами; испытание отобранных образцов на моделирующем стенде; приемочные испытания на реальных двигателях. Для контроля свойств товарных топлив достаточно применять только методы двух первых типов.

Включение в стандарты на топлива показателей, контролирующих их поведение в топливной системе, целесообразно прежде всего для реактивных и дизельных топлив, так как в двигателях этих типов температура топлива достигает высоких значений.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К., Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, Изд. «Наука», 1965.
2. In gold K., The seventh world petroleum congress proceedings, v. V, Mexico, 1967, p. 14.
3. Иванов К. И., Промежуточные продукты и промежуточные реакции окисления углеводов, Гостоптехиздат, 1949.
4. Вилъянская Е. Д., Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук, МИНХиГП, 1968.
5. Нефтепродукты. Методы испытаний, ч. 1, Изд. «Стандарты», 1969.
6. Шимонаев Г. С., Чуршукоев Е. С., Рожков И. В., Химия и технология топлив и масел, № 4, 46 (1958).
7. ASTM Standards of Petroleum products, v. 17, American Society for testing and material, Philadelphia, 1969.
8. Шимонаев Г. С., Рожков И. В., ЖФХ, 24, вып. 5, 791 (1955).
9. Aldrich, Roby, SAE J., 30, № 5, 198 (1932).
10. Donaghue R., Bull. ASTM, 9, 61 (1954).
11. Nixon A. Autoxidation and antioxidants, v. II, Interscience publisher, New-York — London, 1962, p. 693.
12. Саблина З. А., Гуреев А. А., ННТ, Сер. «Нефтепереработка», вып. 2, 21 (1958).
13. Гуреев А. А., Саблина З. А., ННТ, Сер. «Нефтепереработка», вып. 5, 3 (1954).
14. IP Standards for petroleum and its products, p. I, sect. 1, 2, London, 1967.
15. DIN Taschebuch 20; Mineralöl und Brennstoffnormen, 1964.
16. Nixon A., Minor H., Ind. Eng. Chem., 48, № 10, 1909 (1956).
17. Johnson I., Chinatella A., Carchart H., Ind. Eng. Chem., 47, № 6, 1226 (1955).
18. Саблина З. А., Фомина А. М., Чуршукоев Е. С., Сако-дьянская Т. П., Химия и технология топлив и масел, № 5, 57 (1963).
19. Лосиков Б. В., Рубинштейн И. А., Соболев Е. П., Химия и технология топлив и масел, № 7, 47 (1960).
20. Lowry C., Oil and Gas J., 46, № 48, 211 (1948).
21. Пипик О. Г., Азерб. нефт. хоз., № 2—3, 82 (1936).
22. Гуреев А. А., Лившиц С. М., Зарубин А. П., Субботин А. П., Соболев Е. П., Химия и технология топлив и масел, № 9, 57 (1964).
23. Sabal A., Petrol. Proc., 9, № 7, 1044 (1954).
24. Nixon A., Minor H., Calhoun G., Ind. Eng. Chem., 48, № 10, 1874 (1956).
25. Терещенко Е. Р., в сб. «Методы оценки эксплуатационных свойств реактивных топлив и смазочных материалов», под ред. Б. Д. Залогии, Изд. «Машиностроение», 1966, стр. 27.
26. Чертков Я. Б., Рудаков В. В., Шагин В. М., ННТ, Сер. «Нефтепереработка», вып. 2, 1 (1956).
27. Троицкий Н. Ф., Лысенко Т. Д., Исаева М. Н., в сб. «Свойства реактивных топлив, получаемых из сернистых нефтей», под ред. К. И. Плетнева, изд. ЦНИИТЭнефтехим, 1967, стр. 10.
28. Алекперов Г. З., ННТ, Сер. «Нефтепереработка», вып. 9, 23 (1960).
29. Алексеева М. П., Иванов К. И., в сб. «Методы оценки эксплуатационных свойств реактивных топлив и смазочных материалов», под ред. Б. Д. Залогии, Изд. «Машиностроение», 1966, стр. 46.
30. Бушueva Е. М., Бесполов И. Е., Химия и технология топлив и масел, № 8, 49 (1963).
31. Рожков И. В., Чуршукоев Е. С., в сб. «Свойства реактивных топлив, получаемых из сернистых нефтей», под ред. К. И. Плетнева, изд. ЦНИИТЭнефтехим, 1967, стр. 7.
32. SAE J., 63, № 12, 39 (1955).
33. Barringer C., Corziliou R., Rogers J., Petrol., Proc., 10, № 12, 1909 (1955).

34. Тарарышкин М. Е., Залого Б. Д., в сб. «Методы оценки эксплуатационных свойств реактивных топлив и смазочных материалов», под ред. Б. Д. Залого, Изд. «Машиностроение», 1966, стр. 38.
35. Johnson G., Fink D., Nixon A., Ind. Eng. Chem., 46, № 10, 2166 (1954).
36. Гуреев А. А., Саблина З. А., ННТ, Сер. «Нефтепереработка», вып. 2, 21 (1959).
37. Churchill A., Hagher J., Zengel A., SAE preprint, № 650804, 10, 1965.
38. ГОСТ 16564—71, Изд. «Стандарты», 1971.
39. Климов К. И., Виленкин А. В., Кичкин Г. И., в сб. «Присадки к маслам и топливам», под ред. С. Э. Крейна и др., Гостоптехиздат. 1961.
40. Грязнов А. П., Рожков И. В., Химия и технология топлив и масел, № 4, 57 (1964).
41. Грязнов А. П., Рожков И. В., в сб. «Свойства реактивных топлив, получаемых из сернистых нефтей», под ред. К. Н. Плетнева, изд. ЦНИИТЭнефтехим, 1967, стр. 20.
42. Dimpfl L., Goodrich I., Stupner R., Ind. Eng. Chem., 48, № 10, 1885 (1956).
43. Энглин Б. А., Кузнецов Е. Г., Нефтепереработка и нефтехимия, вып. 10, 5 (1966).
44. Энглин Б. А., Откупщиков Г. П., Рубинштейн И. А., Химия и технология топлив и масел, № 3, 55 (1961).
45. Зарубежные топлива, масла и присадки, под ред. И. В. Рожкова и Б. В. Лосикова, Изд. «Химия», 1971.
46. Комаров Б. И., в сб. «Методы оценки термической стабильности реактивных топлив», под ред. Б. Д. Залого и др., изд. ЦИАМ, 1966, стр. 90.
47. Филатов П. Г., Климов К. И., Чуршук Е. С., Ермолов Е. Н., Вестник машиностроения, № 2, 54 (1970).
48. Марков А. А., Кичкин Г. И., Лашхи В. Л., Химия и технология топлив и масел, № 10, 44 (1970).
49. Аксенов А. Ф., Литвинов А. А., Химия и технология топлив и масел, № 12, 47 (1970).
50. Рожков И. В., Энглин Б. А., Чуршук Е. С., Химия и технология топлив и масел, № 5, 55 (1971).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

К гл. I

1. Эйгенсон А. С., Ивченко Е. Г., Нефтепереработка и нефтехимия, вып. 6, 1 (1971).
2. Эйгенсон А. С., Ивченко Е. Г., Нефтепереработка и нефтехимия, вып. 7, 1 (1971).
3. Солодков В. К., Михновская А. А., Смирнов Б. А., Петров Ал. А., Нефтехимия, 9, № 4, 491 (1969).
4. Оболенцев Р. Д., Макова Е. А., Ибрагимова Ф. Ш., Любопытова Н. С., Нефтехимия, 10, № 6, 899 (1970).

К гл. II

1. Зрелов Е. Н., Калинин Л. Л., Бойко Л. В., Химия и технология топлив и масел, № 2, 53 (1970).
2. Энглин Б. А., Коробов Б. Ф., Сашевский В. В., Борисова С. М., Хайкин М. Д., Химия и технология топлив и масел, № 4, 43 (1971).
3. Сашевский В. В., Малышев В. В., Логвинюк В. П., Энглин Б. А., Химия и технология топлив и масел, № 4, 42 (1971).
4. Бенашвили Е. М., Нефтепереработка и нефтехимия, вып. 3, 19 (1971).

К гл. III

1. Азатян Н. А., Золотова Т. В., Карпухина Г. В., Майзус З. К., Нефтехимия, 11, № 4, 568 (1971).
2. Вишпер А. Б., Тарасов В. А., Нефтепереработка и нефтехимия, вып. 3, 25 (1970).
3. Бенашвили Е. М., Нефтепереработка и нефтехимия, вып. 3, 19 (1971).

К гл. IV

1. Квитковский Л. Н., Балинский И. С., Химия и технология топлив и масел, № 7, 53 (1969).
2. Нуманов И. У., Бродский Е. С., Скобелина А. И., Хмельницкий Р. А., Нефтехимия, 9, № 5, 776 (1969).
3. Иванова М. П., Петрова В. И., Сидоров Р. И., Нефтехимия, 9, № 4, 597 (1969).
4. Бродский Е. С., Никитина В. С., Ляпина Н. К., Нефтехимия, 10, № 4, 624 (1970).
5. Хянина А. П., Гуляева Л. И., Блох Н. В., Нефтехимия, 10, № 4, 624 (1970).
6. Иоффе Б. В., Герштейн Л. М., Баталин О. Е., Нефтехимия, 11, № 2, 278 (1971).
7. Иоффе Б. В., Герштейн Л. М., Нефтехимия, 11, № 3, 470 (1971).

Зинаида Александровна Саблина

**Состав и химическая стабильность
моторных топлив**

Издательство «Химия», М., 1972 г.

280 с. УДК 662.753.22 : [621.45 + 621.436]

Редактор Г. И. Коледова
Технические редакторы З. И. Яковлева
и А. С. Кочетова

Художник Н. В. Носов

Корректор В. П. Курыленко

Т-01410. Подписано к печати 6/1 1972 г.
Формат бумаги 60 × 90¹/₁₆. Печ. л. 17,5.
Уч.-изд. л. 19,65. Тираж 3400 экз.
Типогр. бум. № 2. Цена 1 р. 14 к.
Тем. план 1972 г., № 80. Зак. 802.

Ленинградская типография № 14 «Красный
Печатник» Главполиграфпрома Комитета
по печати при Совете Министров СССР
Московский пр., 91

