

РОМАНЦОВА С.В., НАГОРНОВ С.А.

ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ КАЧЕСТВЕННО - КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ПОТЕРЬ ТОПЛИВ ПРИ ХРАНЕНИИ

Аннотация. Рассмотрены взаимосвязанные окислительные, коррозионные и полимеризационные процессы, приводящие к ухудшению качества топлив при хранении. Сформулированы требования к структуре полифункциональных присадок к топливам, в соответствии с которыми синтезированы и исследованы производные 2,2'-дигидроксиазобензола. По механизму действия их можно отнести к классу присадок - деактиваторов металлов.

Ключевые слова: дизельное топливо; хранение; потери; полифункциональные присадки.

ROMANTSOVA SV, NAGORNOV SA

PREVENTING QUALITATIVE - QUANTITATIVE LOSS FUEL STORAGE

Abstract. The processes of oxidation and corrosion polymerization considered. These processes lead to the deterioration of the fuel during storage. These processes are interrelated. The requirements for the structure of multifunctional additives for fuels formulated. In accordance with the requirements were synthesized and investigated 2,2' - dihydroxyazobenzene. The mechanism of action of these compounds can be classified as metal deactivators.

Keywords: diesel; storage; fuel loss; multifunctional additives.

Одна из основных задач рационального расходования топливно-энергетических ресурсов заключается в предотвращении и сокращении потерь топлив при хранении.

Потери топлив при хранении по виду ущерба можно разделить на количественные, качественно – количественные и качественные [1,2].

Негерметичность резервуаров, неисправность запорной и предохранительной арматуры, контрольно-измерительного оборудования, невыполнение технологических схем проведения операций приводят к количественным потерям топлив.

В результате смешения, обводнения и загрязнения топлив происходят изменения в структуре молекул топлива, что приводит к качественным потерям.

При уменьшении количества топлива и одновременном ухудшении качества говорят о смешанных потерях. Например, при испарении теряется часть нефтепродукта, в основном, легкие углеводороды. Это приводит к загрязнению

окружающей среды и изменению состава, а значит и качества топлива.

Для того чтобы исключить загрязнение топлива (попадание в него воды и механических примесей), оно должно храниться и транспортироваться в герметичных резервуарах, но даже в этом случае при хранении протекают взаимосвязанные окислительные, коррозионные и полимеризационные процессы, приводящие к ухудшению качества топлив.

В паровоздушном пространстве резервуара кроме паров нефтепродукта присутствуют компоненты воздуха (в основном, азот и кислород) и водяные пары. В результате «дыханий» резервуара и суточных перепадов температур, создаются условия для конденсации влаги на внутренней поверхности резервуара. Наличие водной пленки, насыщенной кислородом воздуха, вызывает коррозионные процессы, как в газовой фазе, так и в объеме нефтепродукта.

На границе раздела газообразной и жидкой фаз протекают процессы окисления топлива кислородом воздуха.

Жидкая фаза представляет собой сложную смесь, находящуюся в метастабильном коллоидном состоянии. В этой системе протекают реакции окисления, конденсации и полимеризации, инициируемые как кислородом и компонентами топлива, так и ионами металла, образующимися в процессе коррозии. В результате образуются различные высокомолекулярные соединения, способные коагулировать с образованием осадков.

Зона конденсата на дне резервуара (подтоварная вода) — самая коррозионно-активная область. Водный придонный слой представляет собой раствор электролитов, в присутствии которых осуществляется процесс электрохимической коррозии металлов. В этой же зоне находятся колонии микроорганизмов, продукты жизнедеятельности которых, стимулируют коррозионные процессы, приводящие к потере топлива и загрязнению почв в результате пролива.

Продукты коррозии резервуаров, смоло- и осадкообразования, деятельности микроорганизмов, атмосферная пыль и нерастворённая вода осаждаются на дне резервуара, создавая слой нефтешлама. Шлам, оставшийся в резервуаре, интенсифицирует процессы окисления и накопления смол в каждой следующей партии топлива, поступающей в резервуар.

Таким образом, продукты окислительных и микробиологических реакций способствуют протеканию коррозионных процессов, ионы металла и продукты коррозии увеличивают скорость реакций окисления. Результатом этих процессов являются крупные агрегированные частицы, выпадающие в осадок. В результате протекания осадкообразовательных процессов, доля высокомолекулярных соединений в топливе уменьшается, а низкомолекулярных летучих компонентов — повышается. Это может

привести к увеличению испаряемости. Процессы испарения, в свою очередь, приводят к удалению из топлива низкокипящих компонентов, что увеличивает концентрацию высокомолекулярных соединений, склонных к реакциям окисления и полимеризации. Все эти взаимосвязанные и взаимозависимые процессы обуславливают качественно - количественные и качественные потери нефтепродуктов и приводят к ухудшению качества нефтепродуктов при их хранении на нефтескладах. Использование некачественных топлив приводит к ухудшению экологических характеристик выхлопных газов, увеличению расхода топлива и преждевременному выходу из строя сельскохозяйственной техники.

Мероприятия по снижению качественных и количественных потерь топлива во время хранения, включают четыре направления:

- уменьшение контакта нефтепродукта с воздухом;
- уменьшение движущей силы перемещения паров нефтепродукта;
- улавливание паров нефтепродуктов;
- изменение химического состава нефтепродукта.

Уменьшение контакта нефтепродукта с воздухом, уменьшение движущей силы перемещения паров нефтепродукта и улавливание его паров приведёт к сокращению количественных потерь легких фракций от испарения.

Уменьшение контакта нефтепродукта с воздухом и изменение химического состава нефтепродукта путём введения различных присадок приведёт к уменьшению качественных потерь топлив в результате снижения скорости окислительных, полимеризационных, осадкообразовательных и коррозионных процессов.

Присадки получили широкое применение для снижения скорости нежелательных реакций, протекающих при

хранении топлив. Их использование не является трудоёмким, не требует больших капитальных затрат, тщательной подготовки защищаемой поверхности, возможно в условиях ограниченных замкнутых объемов.

Проведенный нами анализ закономерностей окисления нефтяных топлив, антикоррозионных и стабилизирующих свойств органических веществ позволил сформулировать систему требований для создания полифункциональных присадок к топливам.

1. Реакции окисления, как правило, протекают по радикально-цепному механизму с образованием в качестве промежуточных продуктов пероксидных и гидропероксидных радикалов. Следовательно, антиокислительные присадки должны обладать способностью обрывать цепи окисления, образуя с радикалами инертные соединения. Для этого в состав молекулы присадки должны входить функциональные группы, способные отщеплять протон (например, гидроксигруппы или аминогруппы). Активность присадки увеличивают электронодонорные заместители (амино- и гидроксигруппы, метиламино и метоксигруппы, метильные и другие углеводородные радикалы).

Те же электронодонорные функциональные группы увеличивают электронную плотность на донорных центрах молекулы, повышая адсорбируемость и антикоррозионное действие соединений.

2. Для более эффективного предотвращения процессов окисления и радикальной полимеризации структура ингибитора должна включать развитую сопряженную электронную систему, чтобы образующийся радикал ингибитора был настолько стабилизирован сопряжением, что не мог бы промотировать радикальные реакции. Наилучшее сопряжение

образуется в ароматическими электронными системами. Наличие в молекуле ароматических фрагментов не только увеличивает систему сопряжения, но и способствует образованию промежуточного комплекса за счет взаимодействия неспаренного электрона гидропероксидного радикала с электронами ароматического кольца, что повышает антиокислительную эффективность.

В процессе адсорбции на металлической поверхности ароматические фрагменты ориентируются параллельно защищаемой поверхности, увеличивая площадь экранирования и антикоррозионные свойства соединений.

3. Катионы металлов, образующиеся в процессе коррозии, являются катализаторами окислительных процессов. Для подавления каталитического действия катионов металлов присадка должна обладать группами, способными образовывать с металлами комплексы, неактивные по отношению к гидропероксидам. Известно, что гетероатомы органических соединений способны образовывать координационные связи с атомами металла. При этом получают достаточно прочные циклические соединения. Высокой прочностью, а значит и высокой деактивирующей способностью обладают молекулы, образующие пяти- или шестичленные циклы. Наибольшей стабильностью обладают соединения, образующие внутрикомплексные соли хелатного строения, в которых один гетероатом связывается с металлом ионной связью, а второй — координационной. Атом металла экранирован и не способен катализировать окислительные процессы. Такие соединения часто называют деактиваторами металлов. Органические лиганды образовавшегося хелатного комплекса способны защищать от

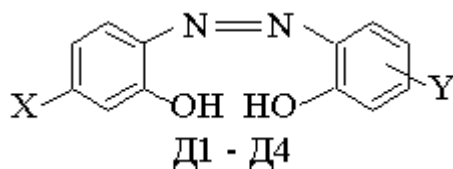
растворения поверхность металла, замедляя коррозионные процессы.

4. Эффективность присадки должна увеличиваться при наличии длинных гидрофобных радикалов, обеспечивающих изоляцию поверхности металла от агрессивной среды (что снизит скорость коррозионных процессов) и увеличивающих растворимость присадок в топливе (что позволит им более эффективно реагировать с радикалами).

Требованиям, предъявляемым к структуре полифункциональных присадок, отвечают 2,2'-дигидроксиазосоединения. Молекулы соединений располагают двумя

ароматическими фрагментами, развитой системой сопряжения. Известно, что молекулы, содержащие гидроксильные группы в о-положении к азогруппе, способны образовывать прочные хелатные комплексы с ионами металлов переменной валентности. Для получения таких соединений используются недорогие составляющие, несложная технология.

Нами синтезированы и исследованы производные 2,2'-дигидроксиазобензола, содержащие в одном из бензольных колец ацетиламино- или гидроксигруппу или атом хлора [3-5]:



где X, Y — заместители (табл.1).

Таблица 1 – Строение 2,2'-дигидроксиазосоединений

Ингибитор	X	Y	Ингибитор	X	Y
Д1	H	5'-NHCOOH	Д3	Cl	5'-NHCOOH
Д2	H	4'-OH	Д4	Cl	4'-OH

Антиокислительную и присадок Д1...Д4 оценивали в среде антикоррозионную эффективность нефтяного дизельного топлива (табл. 2, 3).

Таблица 2 – Защитная эффективность (Z, %) ингибиторов в подтоварной воде, в зависимости от продолжительности испытания (ч)

Ингибитор	Продолжительность испытания, ч		
	24	120	240
Д1	36	36	36
Д2	48	47	47
Д3	33	33	33
Д4	61	60	61

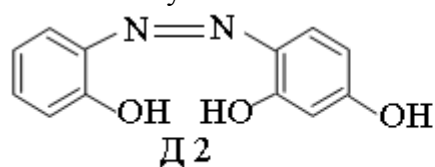
Из приведённых данных видно, что наилучшей защитной эффективностью обладает соединение Д4. Скорость коррозии в подтоварной воде, не содержащей добавок, составляет 0,102; 0,0747 и 0,065 г/(м² · ч) при

продолжительности испытания 24, 120 и 240 ч соответственно. Полученные данные показывают, что с течением времени защитный эффект остается практически постоянным, следовательно, за этот период времени ингибитор не расходуется.

Таблица 3 – Содержание фактических смол (С_{смол}) и осадка (m_{ос}), а также кислотность (К) топлива после испытания

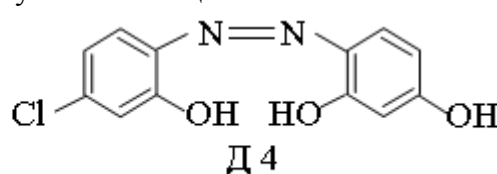
Присадка	C _{смол} , мг/100 см ³ топлива		K, мг KOH /100 см ³ топлива		m _{ос} , мг	
	Концентрация присадки, мг/л					
	10	20	10	20	10	20
Д1	18	17	0,91	0,83	4,8	4,5
Д2	18	16	0,83	0,78	3,5	3,2
Д3	18	16	0,91	0,87	4,6	4,3
Д4	12	9	0,74	0,68	0,6	0,5
Без присадки	34		1,08		4,9	

Видно, что наибольшую стабилизирующую эффективность проявляют вещества Д2 и Д4. Их высокая эффективность обусловлена наличием двух



2, 2',4'-тригидроксиазобензол

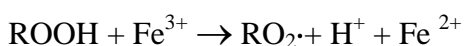
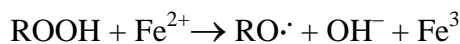
Увеличение стабилизирующего эффекта можно объяснить, исходя из механизма действия изучаемых соединений как деактиваторов металлов.



2,2',4'-тригидрокси-4-хлоразобензол

ароматических фрагментов и дополнительной электронодонорной гидроксигруппы во втором ароматическом кольце:

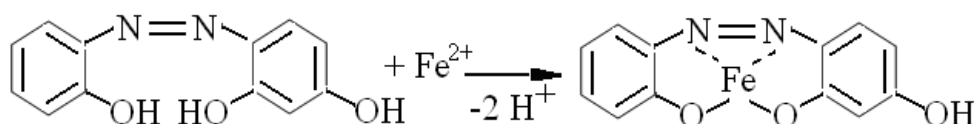
Катионы железа могут взаимодействовать с гидропероксидами ROOH, присутствующими в топливе с образованием перекисных радикалов, стимулирующих окислительные процессы:



Переход металлического катализатора в состояние низшей валентности может происходить и при его взаимодействии с образующимися при окислении альдегидами, спиртами и кетонами. Энергия активации взаимодействия гидроперекисей с металлическим катализатором многократно меньше

энергии активации термического распада гидроперекисей, вследствие чего реакции с участием металлов протекают с высокими скоростями.

Механизм действия присадок-деактиваторов металлов заключается в образовании хелатных комплексов с катионами переходных металлов:



Присутствие в молекуле присадки гидроксигруппы, обладающей положительным мезомерным эффектом, увеличивает электронную плотность на атомах азота, что способствует ускорению реакции комплексообразования и

увеличивает деактивирующий эффект присадок.

Эти соединения не только более активно реагируют с ионами металлов и пероксидными радикалами, но и могут проявлять свойства антиокислителей как в

исходном состоянии, так и в виде металлического комплекса, когда две из трех ОН - групп связаны с ионом металла. Меньшая эффективность присадок Д1 и Д3, вероятно, связана с наличием в их составе ацетаминогруппы, обладающей отрицательным мезомерным эффектом, что снижает электронную плотность на атомах азота.

Биодизельное топливо отличается от нефтяного по строению его компонентов. В состав нефтяного дизельного топлива входят преимущественно алифатические углеводороды; а компонентами биодизельного топлива являются метиловые эфиры высших непредельных алифатических кислот. Исследование 2,2'-тригидроксиазобензола показало, что и в биодизельном топливе его

антиокислительные свойства сохраняются (табл. 4).

По результатам экспериментального хранения видно, что в присутствии 2,2',4'-тригидроксиазобензола изменение плотности, кинематической вязкости и содержания механических примесей биодизельного топлива меньше, чем в топливе без присадки и сопоставимо с изменением соответствующих характеристик у топлива, синтезированного в присутствии электромагнитного поля, что подтверждает стабилизирующие свойства присадки. Исключение в случае биодизельного топлива составляет такой показатель, как кислотное число. Некоторое углубление окраски топлива с присадкой объясняется тем, что сама присадка окрашена в оранжево-жёлтый цвет.

Таблица 4 – Физико-химические показатели биодизельного топлива без присадки и в её присутствии

№	Наименование показателя	Без присадки		С присадкой	
		Величина показателя			
		до испытания	после испытания	до испытания	после испытания
1.	Плотность 15°C, кг/м ³	883	889	883	884
2.	Вязкость кинематическая 15 °C, мм ² /с	7,69	9,16	7,9	8,33
3.	Кислотное число, мг КОН/100см ³ топлива	1,86	0,29	1,86	0,11
4.	Содержание механических примесей, мг/100см ³ топлива	отсутствует	0,1	отсутствует	отсутствует
5.	Содержание водорастворимых кислот и щелочей	отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствует
6.	Цвет	бледно-жёлтый	оранжевый	оранжевый	светло-коричневый

Таким образом, введение в топливо производных 2,2'-дигидроксиазобензола приводит к повышению химической и физической стабильности нефтяного и биодизельного топлива при хранении.

Присадки имеют ограниченную растворимость в топливе, процесс растворения протекает довольно медленно, поэтому можно вводить их в топливо во время его слива из автоцистерны. Для

введения присадки в топливо, сливаемое из цистерны, необходимо иметь съёмный сливной шланг и механически сопряжённую с ним переходную муфту. У второго конца съёмного сливного шланга крепится насадка, плотно соединённая с переходной муфтой. Насадка снабжается сменной сетчатой кассетой, в которую помещается полифункциональная присадка. Топливо, поступающее через сливной шланг, равномерно и постепенно растворяет присадку, что обеспечивает равномерное её распределение по объёму резервуара.

Не требуется никаких дополнительных операций для того, чтобы перевести присадку в образующийся при хранении слой подтоварной воды. Экстракция соединения из объема топлива протекает самопроизвольно под действием градиента концентраций.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Нагорнов С.А., Романцова С.В., Зазуля А.Н., Голубев И.Г. Эффективное использование нефтепродуктов в сельском хозяйстве. М.: ФГНУ «Росинформагротех». 2006. 192 с.
2. Нагорнов С.А., Романцова С.В., Зазуля А.Н., Голубев И.Г. Повышение эффективности работы нефтехозяйств в АПК. Научное издание. М.: ФГНУ «Росинформагротех». 2008. 168 с.
3. Нагорнов С.А., Романцова С.В., Вигдорович В.И. Применение некоторых азосоединений для ингибирования коррозии стали в подтоварной воде // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2002. № 9. С.49-51
4. Нагорнов С.А., Романцова С.В., Вигдорович В.И. Стабилизация дизельного топлива в условиях длительного хранения // Вестник Тамбовского ун-та. Сер.: Естеств. и техн. науки. 1999. Т. 4. Вып. 3. С. 312-315.
5. Патент РФ № 2165958. Полифункциональная присадка к углеводородному топливу // Бюл. изобретений. 2001. № 12.

ДАННЫЕ ОБ АВТОРАХ

Нагорнов Станислав Александрович, зам. директора ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии; д.т.н., профессор.

Романцова С.В., вед. н. с. лаборатории организации нефтехозяйств и экономного расходования нефтепродуктов ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии; к.х.н., доцент.

Организация: государственное научное учреждение Всероссийский научно - исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии). Адрес организации:

пер. Ново-Рубежный, 28, г. Тамбов, 392022, Российская Федерация

РЕЦЕНЗЕНТ

Синютина Светлана Евгеньевна, доцент Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, к.х.н., доцент.