

УДК 735.29

ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ НЕФТИ ЮРУБЧЕНО–ТОХОМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

Агровиченко Д.В., Шандр А.И.

Научный руководитель канд. хим. наук Орловская Нина Федоровна
Сибирский федеральный университет

Дизельная фракция - одна из фракций прямой перегонки нефти. В состав дизельной фракции входят алканы, циклоалканы, арены, а также гетероатомные соединения. В пределах 165-200 град перегоняется лёгкая фракция - уайт-спирит, при 200-300 град отгоняется обычный керосин. При 280-360 град может быть получено непосредственно дизельное топливо.

Последовательность окислительного превращения углеводородов представим в следующем виде (рис. 1) [4]:

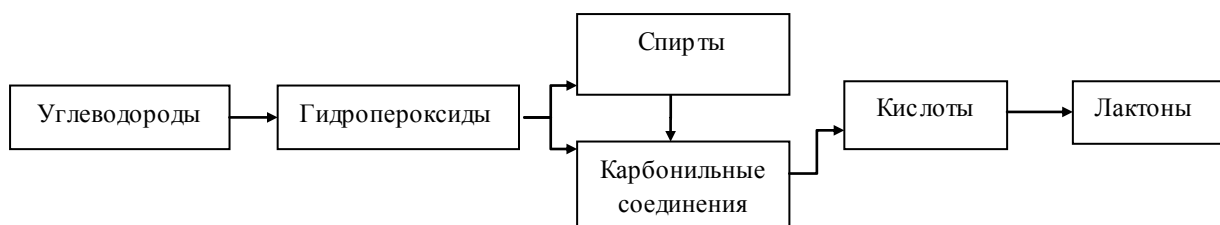


Рис. 1. Превращения веществ в процессе окисления углеводородов

Начальные стадии окисления углеводородов протекают по цепному свободно-радикальному механизму с вырожденным разветвлением.

На более глубоких стадиях окисления механизм реакции усложняется, образуется и накапливается основное количество кислородсодержащих продуктов. Именно в этот период формируются физико-химические и эксплуатационные свойства системы.

Границей перехода от начальных стадий цепного окисления углеводородов к глубоким стадиям принято считать максимальное содержание гидропероксидов. Однако накопление гидропероксидов в окисляющемся топливе может сопровождаться экзотермическими процессами их разложения.

В серии работ [1-5] было показано, что высокотемпературное (150–170°C) жидкофазное окисление *n*-гексадекана не является изотермической реакцией, а протекает по механизму «теплового взрыва». Согласно полученным данным, на ранних стадиях процесса (15–20 мин) температура реакционной среды может увеличиться со 170 до 230°C, при этом концентрация гидропероксидов в системе быстро падает практически на порядок, а затем снова восстанавливается до прежнего уровня [1, 4]. Колебания концентрации гидропероксидов наблюдались при изучении высокотемпературного (180°C) окисления реактивных топлив [2]. В ходе изучения кинетики жидкофазного инициированного окисления *n*-гептадекана в замкнутой системе по изменению давления кислорода в реакторе, исследователи [3] наблюдали периодическое кратковременное повышение давления из-за выброса летучих

продуктов. Дальнейшие исследования показали, что режим импульсного газовойделения наступает как при инициированном, так и при автоокислении, в области максимальных концентраций гидропероксидов [3].

Таким образом, концентрация пероксидов не всегда дает представление об истинной картине окисления.

В химмотологической лаборатории кафедры ТО ГСМ ИНГ СФУ подробно исследовался процесс окисления *n*-гексадекана с расходом воздуха 6 л/ч при 170°C. Для таких условий протекания реакции наблюдалось образование исключительно 1-гексадеканола и кетонов C12 – C16 (реализовались «короткие» цепочки окисления) [6].

Полученные данные по окислению гексадекана позволили заметить, что начало увеличения скорости расходования гексадекана по времени совпадает с ростом скорости накопления спиртов. Отношение содержания спиртов и карбонильных соединений в окисленном гексадекане максимально в точке роста убыли гексадекана. Следовательно, достижение спиртами максимума концентрации может служить границей перехода от начальных стадий цепного окисления углеводородов к глубоким стадиям [6].

Таблица 1. Отношение содержания спиртов и карбонильных соединений в гексадекане окисленном с расходом воздуха 6 л/ч.

Время окисления, мин	20	40	60	80	100	120	180
Отношение содержания спиртов и карбонильных соединений	2,345	2,722	3,526	3,481	3,175	2,657	2,380

ГХ/МС исследования дизельного топлива из нефти Юрубчено–Тохомского месторождения позволили установить, что оно содержит в основном нормальные алканы и циклоалканы (табл.2,3). Следовательно, исходя из строения алканов, дизельное топливо должно быть устойчивым к окислению.

Таблица 2. Содержание нормальных алканов в нефти Юрубчено-Тохомского месторождения и полученной из неё прямогонной дизельной фракции:

№	Углеводород (брутто-формула)	Содержание, % масс*..:
1	Октан (C_8H_{18})	-
2	Нонан (C_9H_{20})	1,828
3	Декан ($C_{10}H_{22}$)	6,454
4	Ундекан ($C_{11}H_{24}$)	10,970
5	Додекан ($C_{12}H_{26}$)	14,438
6	Тридекан ($C_{13}H_{28}$)	13,755
7	Тетрадекан ($C_{14}H_{30}$)	12,517
8	Пентадекан ($C_{15}H_{32}$)	10,990
9	Гексадекан ($C_{16}H_{34}$)	8,579
10	Гептадекан ($C_{17}H_{36}$)	6,617
11	Октадекан ($C_{18}H_{38}$)	4,365
12	Нонадекан ($C_{19}H_{40}$)	3,287
13	Эйкозан ($C_{20}H_{42}$)	2,157
14	Генейкозан ($C_{21}H_{44}$)	1,521
15	Докозан ($C_{22}H_{46}$)	1,011

16	Трикозан ($C_{23}H_{48}$)	0,629
17	Тетракозан ($C_{24}H_{50}$)	0,467
18	Пентакозан ($C_{25}H_{52}$)	0,255
19	Гексакозан ($C_{26}H_{54}$)	0,161
* от общего количества определённых углеводов		

Таблица 3. Содержание циклоалканов дизельной фракции нефти Юрубчено-Тохомского месторождения:

№	Углеводород (брутто-формула)	Содержание, % масс*
1	1,3-Диметилциклогексан	2,798
2	Этилциклогексан	3,574
3	1,2,4-триметилциклогексан	1,141
4	1-Метил-3-этилциклогексан	2,503
5	4-Метил-4-этилциклогексан	1,292
6	Пропилциклогексан	4,319
7	1,2-Диэтилциклогексан	1,490
8	1-Метил-3-пропилциклогексан	4,214
9	1-Метил-2-пропилциклогексан	3,609
10	Бутилциклогексан	8,730
11	1-Метил-1-этилциклогексан	9,103
12	1-Метил-2-н-пентилциклогексан	4,890
13	1,1,3-Триметилциклогексан	4,680
14	н-Пентилциклогексан	17,438
15	н-Гексилциклопентан	9,929
16	1,6-Диметилдекагидронафталин	6,693
17	1-Метил-4-н-пентилциклогексан	9,813
18	(4-Метилпентил)циклогексан	9,452
19	н-Гептилциклогексан	4,388
20	н-Октилциклогексан	2,468
21	н-Нонилциклогексан	1,292
* от общего количества определённых углеводов		

И действительно, при изучении дизельного топлива, полученного из нефти Юрубчено-Тохомского месторождения установлено, что после 5 часов окисления топливо является стабильным. Соотношение спиртов и карбонильных соединений равно 3,7 (табл.4) [6].

Таблица 4. Кислородосодержащие соединения окисленной дизельной фракции из нефти Юрубчено-Тохомского месторождения:

Название вещества	Содержание, % масс.:
Циклогептанол-2-метил ($C_7H_{14}O$)	0,35
1-Деканол-2-метил ($C_{11}H_{24}O$)	0,04
Этанол-2-дециклокси ($C_{14}H_{30}O_2$)	0,77
1-Деканол-2-гексил ($C_{16}H_{34}O$)	0,36
1-Гексадеканол-2-метил ($C_{17}H_{36}O$)	1,46
7-Гексилтридеканол ($C_{19}H_{40}O$)	0,51
1-Циклогексил-2-метилпроп-2-ен-1-он ($C_{10}H_{16}O$)	0,35
Циклогексанон-3-бутил ($C_{10}H_{19}O$)	0,03

Цитируемая литература

1. Паренаго О.П., Кузьмина Г.Н., Бакунин В.Н., Оганесова Э.Ю. Наноразмерные структуры в процессе высокотемпературного окисления углеводородов смазочных масел // Рос. хим. ж., 2008. № 4. С. 142-150.
2. Оганесова Э.Ю., Бордубанова Е.Г., Кузьмина Г.Н., Бакунин В.Н. и др. Влияние строения высших парафиновых углеводородов и их производных на механизм высокотемпературного жидкофазного окисления // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 4. С. 329-334.
3. Харитонов В.В. Влияние самоструктурирования реакционной среды на механизм глубокого окисления *n*-гептадекана // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 2. С. 97-104.
4. Березин И.В., Денисов Е.Т., Эмануэль Н.М. Окисление циклогексана. – М.: Изд. МГУ, 1962. – 109 с.
5. Оганесова Э.Ю., Бордубанова Е.Г., Попова З.В., Бакунин В.Н. и др. Влияние условий жидкофазного высокотемпературного окисления гексадекана на механизм процесса // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 2. С. 119.
6. Шупранов Д. А. Методы контроля качества и повышение термоокислительной стабильности углеводородных топлив. Автореф. дисс. канд. техн.наук, Красноярск, 2012.