

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 665.733.5

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

канд. техн. наук, доц. А.А. ЕРМАК; канд. хим. наук, доц. С.И. ХОРОШКО;
канд. пед. наук, доц. И.В. БУРАЯ
(Полоцкий государственный университет)

Рассмотрены существующие методы и критерии оценки химической стабильности автомобильных бензинов. Показано, что в настоящее время наиболее объективным показателем, характеризующим химическую стабильность бензинов, является содержание в них фактических смол. Предложена методика оценки динамики накопления смол в бензине при его ускоренном окислении. Приведены результаты изучения свойств образцов бензина марки АИ-92-К5-ЕВРО и влияния продолжительности их окисления в условиях СТБ ИСО 7536 на изменение содержания в них смол. Показано, что предлагаемый метод обладает достаточно высокой чувствительностью и потенциально пригоден для оценки относительной химической стабильности автомобильных бензинов. Предложены возможные направления практического применения предлагаемой методики оценки динамики накопления смол в автомобильном бензине при его ускоренном окислении.

Введение. В настоящее время автомобильные бензины являются одним из наиболее крупнотоннажных продуктов нефтеперерабатывающей промышленности, используемых в качестве топлива для поршневых двигателей внутреннего сгорания с принудительным воспламенением топливно-воздушной смеси. Автомобильные бензины до использования иногда приходится транспортировать и хранить в течение длительного времени. В этот период наиболее нестабильные соединения, входящие в их состав, под воздействием кислорода воздуха претерпевают различные химические превращения. Эти реакции приводят к образованию гидроперекисей и продуктов их распада, представляющих собой как сравнительно стабильные вещества – спирты, альдегиды, карбоновые кислоты, так и высокоактивные радикалы, способствующие развитию цепных реакций и образованию смолистых веществ сложного состава. Способность бензинов противостоять химическим изменениям при хранении, транспортировании и применении называют химической стабильностью [1].

Способы оценки химической стабильности бензинов можно разделить на две группы: методы, характеризующие потенциальную склонность бензина к окислению, и методы, используемые для определения степени окисленности бензина на момент испытания. К первой группе относятся методы ускоренного окисления бензина под действием повышенной температуры в присутствии кислорода, выражаемые стойкостью к окислению (индукционным периодом окисления), суммой продуктов окисления (метод СПО) [2], количеством поглощенного кислорода, а также углеводородным составом с определением содержания наиболее химически нестабильных непредельных углеводородов. Вторая группа включает методы определения концентрации фактических смол и кислотности.

Наиболее распространенным в разных странах мира стандартным показателем стойкости бензина к окислению является индукционный период [1–3]. Процесс окисления бензина вначале идет очень медленно и лишь после определенного промежутка времени скорость его возрастает. Интервал времени, в течение которого скорость окисления очень мала и поглощения кислорода практически не наблюдается, называют индукционным периодом окисления. Чем больше длительность индукционного периода, тем выше стойкость бензина к окислению при хранении. Определение индукционного периода (стойкости к окислению) в условиях хранения бензина слишком длительный процесс, поэтому применяются лабораторные методы его определения в условиях ускоренного окисления. Ускорение окисления достигается за счет повышения температуры, обычно до 100 °С, а процесс проводится в специальной бомбе, где испытуемый образец бензина находится под давлением кислорода. Испытания проводятся по СТБ ИСО 7536 «Нефтепродукты. Определение окислительной стабильности. Метод индукционного периода» (ASTM D525, IP 40, DIN 51780, ISO 7536, ГОСТ Р ЕН ИСО 7536, ГОСТ 4039).

Однако величина индукционного периода бензина, определенного в ускоренных лабораторных условиях, не всегда позволяет достаточно точно предсказать химическую стабильность бензина в условиях хранения. Отмечены случаи, когда бензины с высоким индукционным периодом довольно быстро окислялись в условиях хранения и, наоборот, бензины с малым индукционным периодом хранились без изменения свойств в течение длительного времени. Известно, что стабильность бензина с антиокисли-

тельной присадкой при хранении всегда выше, чем бензина без присадки даже при одинаковом значении длительности индукционного периода окисления [1].

В работе [4] также было установлено, что между индукционным периодом и допустимыми сроками хранения бензина нет четкой зависимости. Исследования показали, что наиболее тесную взаимосвязь со сроком хранения имеет показатель, характеризующий накопление в бензине фактических смол. Следует отметить, что рост содержания фактических смол в бензине происходит независимо от индукционного периода окисления. В бензине с высоким индукционным периодом может происходить интенсивное накопление смол [1]. В связи с этим метод индукционного периода используют главным образом для оценки химической стабильности бензинов, содержащих значительное количество олефинов, склонных к быстрому окислению при хранении. Бензины, получаемые на базе компонентов каталитического риформинга и изомеризации, имеют высокую химическую стабильность, и их индукционный период достигает 25 часов и более. Поэтому при производстве таких бензинов на НПЗ фактическое значение индукционного периода не определяют, а продолжительность опыта ограничивают в пределах норм соответствующих стандартов, например, 360 минут (СТБ 1656, EN 228). Это обстоятельство явилось предпосылкой для разработки новых более информативных методов оценки химической стабильности бензинов.

В СССР был разработан метод оценки химической стабильности бензинов по количеству накапливающихся высокомолекулярных продуктов в бензине при его окислении в регламентированных условиях, получивший название «метод СПО (сумма продуктов окисления)» (ГОСТ 22054). Сущность данного метода заключается в окислении испытуемого образца бензина кислородом воздуха при 110 °С в течение 6 часов под давлением, создаваемым насыщенными парами испытуемого бензина, и в последующем определении суммарного содержания образовавшихся смол и осадка [2]. Аналогичный метод был разработан и в США (ASTM D 873, Modified) [4]. Одним из методов определения склонности бензина к окислению является метод «медной чашки». Сущность метода заключается в определении количества образующихся в бензине смол при его выпаривании из медной чашки [1]. Однако эти методы не позволяют прогнозировать время, через которое содержание смол в анализируемом образце бензина достигнет предельного значения, установленного стандартами.

В исследовательской практике химическую стабильность бензинов определяют путем оценки количества поглощенного им кислорода в процессе окисления при атмосферном или небольшом избыточном давлении. Одни из первых методов такого рода описаны в работах [5; 6].

Методики оценки химической стабильности бензинов по доле поглощенного кислорода разрабатываются и в настоящее время. Так, в патенте [7] в качестве информационного показателя, характеризующего интенсивность протекания химических превращений в бензинах, предлагается использовать расчетный показатель, учитывающий долю поглощенного кислорода образцом, находящимся под избыточным давлением кислорода при температуре 120 °С в течение 180 минут.

Для подтверждения возможности использования полученных результатов оценки химической стабильности по доле поглощенного кислорода для определения возможного срока хранения автомобильного бензина авторами было проведено опытное хранение образцов автомобильного бензина в стальных канистрах КС-20 в неотапливаемом хранилище в средней климатической зоне (Московская область) в течение 30 месяцев. Критерием изменения качества бензина при опытном хранении выбрано изменение концентрации фактических смол (определение проводилось по ГОСТ 1567) как показателя качества, наиболее склонного к изменению в процессе длительного хранения. Скорость окисления была рассчитана как прирост концентрации фактических смол за единицу времени. Изменение качества хранимых бензинов оценивалось через каждые шесть месяцев хранения.

Полученные данные позволили сделать вывод о наличии корреляции между уровнем химической стабильности (по доле поглощенного кислорода) и возможным сроком хранения автомобильного бензина – чем больше доля поглощенного кислорода, тем меньше возможный срок хранения бензина. При этом были определены следующие сроки хранения бензинов:

- для длительного хранения (в течение 3–5 лет) пригодны бензины с долей поглощенного кислорода до 25 %;
- для кратковременного хранения (до 1 года) пригодны бензины с долей поглощенного кислорода от 25 до 85 %;
- немедленному использованию по назначению подлежат бензины с долей поглощенного кислорода более 85 %.

Применение изобретения, по мнению авторов [7], позволит повысить достоверность и сократить время определения химической стабильности автомобильных бензинов любого углеводородного состава за счет создания условий ускоренного жидкофазного окисления автомобильных бензинов, с одновременным определением их срока хранения в канистрах.

Для определения содержания углеводородного состава бензинов используются различные хроматографические методы, а также способность некоторых углеводородов, в частности олефинов, вступать в

реакции с йодом или бромом. Однако химические методы оценки стабильности бензинов также не получили распространения либо вследствие необходимости использования дорогостоящего оборудования, либо от того, что склонность углеводородов к окислению в условиях хранения и их способность к взаимодействию с какими-либо веществами не всегда совпадают. Например, хлорное олово реагирует со всеми диеновыми углеводородами, в то время как в процессах окисления участвуют в первую очередь диеновые углеводороды с сопряженными связями [1].

Давно замечено, что чем больше смолистых соединений содержится в бензине, тем больше отложений образуется во впускной системе двигателя. В связи с этим были разработаны методы определения количества продуктов окисления в бензине, в максимальной степени приближенных или воспроизводящих условия его применения на соответствующих двигателях (ГОСТ 1567, ISO 6246, СТБ ИСО 6246, ASTM D 381, IP 131, DIN 51784). Сущность этих методов заключается в испарении определенного объема бензина при заданных температурах и расходе воздуха с последующим определением массы образующегося остатка. Этот остаток принято называть «фактическими» смолами, т.е. смолами, присутствующими в бензине на момент испытания. Это название не совсем точное, так как в процессе продувки бензина воздухом при повышенных температурах происходит его окисление и образование новых смол, которые в дальнейшем определяются как «фактические». Кроме того, в остатке, помимо смол, остаются все нелетучие в условиях испытания продукты, в частности высокомолекулярные компоненты присадок. В связи с этим различают непромытые смолы – остаток от выпаривания автомобильного бензина, состоящий из фактических смол и трудноиспаряющихся компонентов присадок, и фактические смолы – часть остатка от выпаривания бензина, нерастворимая в гептане, или смолы, промытые растворителем.

Вместе с повышением содержания смол в бензине начинает увеличиваться и кислотность. Однако предельное её значение достигается обычно после того, как бензин становится некондиционным по содержанию фактических смол. Поэтому такой показатель, как кислотность, для современных бензинов не регламентируется.

На основании имеющегося опыта длительного хранения нефтепродуктов установлено, что наиболее склонным к изменению при длительном хранении показателем, характеризующим химическую стабильность бензинов, является содержание в нем фактических смол [8].

Согласно СТБ 1656 концентрация смол промытых растворителем в бензине, определяемая в соответствии с СТБ ИСО 6246, не должна превышать 5 мг на 100 мл бензина.

Таким образом, в настоящее время наиболее информативным показателем, характеризующим химическую стабильность бензинов, является содержание в них фактических смол. Данный показатель также может быть использован для оценки эффективности вводимых в бензин антиокислительных присадок. Однако, как и метод СПО (ГОСТ 22054), он не позволяет прогнозировать время, через которое содержание смол в анализируемом образце бензина достигнет предельно допустимого значения и поэтому не может быть использован при оценке срока хранения бензинов. В связи с этим разработка новых относительно простых и информативных методик прогнозирования химической стабильности бензинов является актуальной задачей.

Исследовательская часть. Целью настоящей работы является изучение динамики накопления смол в бензине при его ускоренном окислении и анализ возможности оценки на её основе химической стабильности бензина.

В качестве объекта исследования был выбран бензин марки АИ-92-К5-Евро, свойства образцов которого приведены в таблице. Установлено, что исследованные образцы бензинов соответствуют требованиям СТБ 1656-2011 и оба относятся к классу D – «зимний» (период использования с 1 ноября по 31 марта), а образец № 2 также соответствует требованиям к классу B – «летний» (период использования с 1 апреля по 30 сентября). Оба образца бензина также относятся к классу D1 – «переходный» (период использования с 1 по 31 октября), значения их индексов испаряемости не превышают максимально допустимого значения «1150» и равны соответственно «1004,6» и «850,9».

Стойкость к окислению (индукционный период окисления) образца товарного бензина № 1 составила более 14321 минуты, т.е. более 238 часов. При этом окончание индукционного периода не было достигнуто, а содержание смол в результате окисления возросло с 0 до 174 мг/100 мл. Стойкость к окислению образца бензина № 2 составила более 8899 минут. При этом окончание индукционного периода также не было достигнуто, а концентрация смол в результате окисления образца возросла в 53,6 раза с 1,3 до 69,7 мг/100 мл.

Сущность предлагаемого метода ускоренной оценки динамики накопления смол в бензинах при их окислении заключается в окислении нескольких образцов исследуемого бензина в условиях СТБ ИСО 7536 в течение различного периода времени, с последующим определением в них фактических смол, промытых растворителем по СТБ ИСО 6246. Также определяется содержание фактических смол в исходных неокисленных образцах бензина. Выбор продолжительности окисления образцов бензина осуществляет-

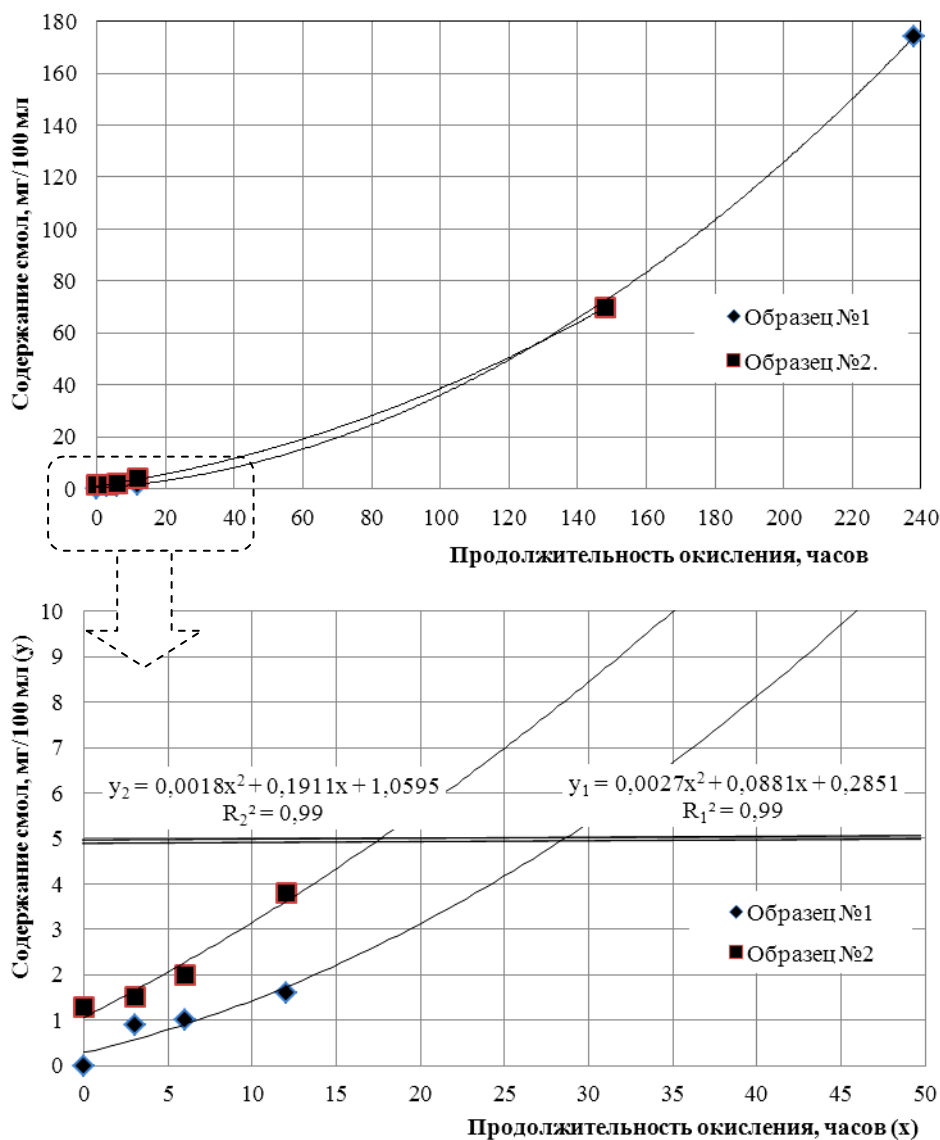
ся таким образом, чтобы содержание смол как минимум у двух образцов одного и того же бензина было меньше предельного значения, равного 5 мг/100 мл бензина (СТБ 1656), и как минимум у одного образца был выше указанного предельного значения. Затем строятся графики зависимости содержания смол в исследуемых образцах бензина от продолжительности окисления и определяется продолжительность окисления бензинов, при которой содержание в них смол достигает предельного значения в 5 мг/100 мл бензина. После чего рассчитывается устойчивость исследуемых образцов бензина к образованию смол в процессе окисления в процентах относительно друг друга или относительно наименее устойчивого к окислению образца.

Свойства образцов товарного бензина марки АИ-92-К5-Евро

Показатель	Норма (СТБ 1656-2011)	Значение для образца	
		№ 1	№ 2
Октановое число (исследовательский метод)	не менее 92,0	92,2	93,3
Октановое число (моторный метод)	не менее 83,0	85,1	86,1
Содержание свинца, мг/дм ³	не более 5,0	0,0023	0,01
Плотность при 15 °С, кг/м ³	720,0...775,0	735,8	739,8
Содержание серы, мг/кг	не более 10,0	5,4	3,0
Стойкость к окислению, мин	не менее 360	более 14321	более 8899
Содержание смол (промытых растворителем), мг/100 мл	не более 5	0,0	1,3
Испытание на медной пластинке	класс 1	класс 1	класс 1
Внешний вид	соответствие	соответствие	соответствие
Содержание олефиновых углеводородов, % об.	не более 18,0	0,33	0,59
Содержание ароматических углеводородов, % об.	не более 35,0	33,8	34,2
Содержание кислорода, % масс.	не более 2,70	0,00	0,00
Содержание бензола, % об.	не более 1,0	0,1	0,3
Давление насыщенных паров, кПа	(класс В) 45...70 (класс D) 60...90	77,50	60,10
Объемная доля испарившегося бензина:			
при 70 °С (Е70), % об.	(класс В) 20...48 (класс D) 22...50	32,8	35,7
при 100 °С (Е100), % об.	46,0...71,0	52,2	53,7
при 150 °С (Е150), % об.	не ниже 75,0	85,0	84,5
Температура конца кипения, °С	не выше 210,0	193,0	192,0
Остаток в колбе, % об.	не более 2,0	1,0	1,0
Содержание железа, мг/дм ³	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Содержание марганца, мг/дм ³	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Плотность при 20 °С, кг/м ³	не нормируется	732,0	735,2

В настоящей работе динамика накопления смол оценивалась по изменению содержания в исследуемых образцах бензина фактических смол через 3, 6 и 12 часов окисления, а также ранее полученные данные – содержание смол в образце № 1 после 14321 минуты окисления и в образце № 2 после 8899 минут окисления. Результаты исследований представлены на рисунке.

Анализ полученных данных показал, что динамика изменения содержания смол в анализируемых образцах бензинов при их окислении описывается полиномиальными регрессионными уравнениями второй степени с коэффициентом корреляции, близким к 1. В начальный период окисления наблюдается достаточно пологий рост содержания смол в образцах бензина, а затем интенсивность образования смол значительно возрастает. Это объясняется тем, что образующиеся в процессе окисления соединения являются катализаторами, ускоряющими дальнейшее окисление топлива. Поэтому этот процесс является самоускоряющимся, или автокаталитическим. В частности, смолистые вещества в бензине образуются в результате окислительной полимеризации и конденсации продуктов распада гидроперекисей с участием неуглеводородных примесей [1]. Выявленные закономерности не противоречат результатам исследований, приведенным в работе [9], согласно которым при хранении бензинов при температуре 43,3 °С (110 °F) в присутствии кислорода воздуха содержание смол вначале возрастает практически линейно, до величины от 5 до 20 мг смол на 100 мл бензина в зависимости от его химического состава, а затем наблюдается интенсивный рост содержания смол в бензине.



Влияние продолжительности окисления образцов бензина марки АИ-92-К5 в условиях СТБ ИСО 7536 на изменение содержания в них смол

Таким образом, проведенные исследования позволили определить продолжительность периода окисления исследованных образцов товарного бензина в условиях СТБ ИСО 7536, по истечении которого содержание смол в бензине достигает максимально допустимого значения – 5 мг/100 мл (СТБ 1656). Так, максимально допустимое содержание смол в образце бензина № 1 достигается через 28,5 часа окисления, т.е. через 1710 минут, а в образце № 2 – через 17,7 часа, или 1062 минуты. Следовательно, можно утверждать, что при одинаковых условиях срок хранения образца бензина № 1 по показателю «Содержание смол, промытых растворителем» приблизительно на 38 % больше, чем у образца № 2.

Известно, что наибольшей склонностью к окислению и смолообразованию обладают непредельные углеводороды. Сравнительно легко также окисляются алкилароматические углеводороды, склонность к окислению которых возрастает с увеличением длины и числа алкильных заместителей в молекуле. Наибольшей устойчивостью к окислению обладают алкановые и циклоалкановые углеводороды. С ростом молярной массы их склонность к окислению увеличивается. При этом вероятность присоединения кислорода по связи С–Н с образованием гидроперекисей возрастает в ряду: первичный → вторичный → третичный атом углерода [1; 10].

Исходя из вышесказанного, полученные результаты можно объяснить различием углеводородного состава исследованных образцов бензина. Причиной более высокой устойчивости к образованию смол образца № 1 по сравнению с образцом № 2, вероятно, является более низкое содержание в его составе потенциально химически нестабильных олефиновых и алкилароматических углеводородов на 0,26 и 0,4 % об. соответственно (см. таблицу).

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что динамика образования смол в образцах товарного бензина при его ускоренном окислении в одинаковых условиях может заметно отличаться даже для бензинов одной марки, имеющих относительно близкие свойства и углеводородный состав. Следовательно, предлагаемый метод обладает достаточно высокой чувствительностью и потенциально пригоден для оценки относительной химической стабильности различных бензинов. Вышеуказанный метод может быть использован при выборе партии бензина, предназначенного для длительного хранения, имеющего наибольший запас качества по содержанию фактических смол, т.е. позволяет выбрать товарный бензин с наибольшим сроком годности по данному показателю качества. Предлагаемый метод также может быть использован для оценки эффективности вводимых в бензин антиокислительных присадок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуреев, А.А. Применение автомобильных бензинов / А.А. Гуреев. – М.: Химия, 1972. – 368 с.
2. Гуреев, А.А. Квалификационные методы испытаний нефтяных топлив / А.А. Гуреев, Е.П. Серегин, В.С. Азев. – М.: Химия, 1984. – 200 с.
3. Фомин, Г.С. Нефть и нефтепродукты. Энциклопедия международных стандартов / Г.С. Фомин, О.Н. Фомина. – М.: Изд-во «Протектор», 2006. – 1040 с.
4. Stavinoha, L.L. Evaluation of motor gasoline stability / L.L. Stavinoha, J.N. Bowden. Interim report. BFLRF № 266 // Belvoir Fuels and Lubricants Research Facility (SwRI) Southwest Research Institute San Antonio, Texas and M.E. LePera U.S. Army Belvoir Research, Development and Engineering Center Materials, Fuels and Lubricants Laboratory Fort Belvoir, Virginia, December 1990. – 98 p.
5. Иванов, К.И. Об особенностях действия замедлителей на кинетику автоокисления углеводородов / К.И. Иванов, Е.Д. Вилянская // Химия и технология топлив и масел. – 1957. – № 4.
6. Лосиков, Б.В. Метод исследования кинетики окисления и термоокислительной стабильности нефтепродуктов / Б.В. Лосиков, И.А. Рубинштейн, Е.П. Соболев // Химия и технология топлив и масел. – 1960. – № 7.
7. Способ определения химической стабильности автомобильных бензинов: пат. RU 2 391 661, МПК G01N 33/22 / К.В. Шаталов, Е.П. Серегин, А.Н. Приваленко (RU), № 2009111546/04; заявл. 31.03.2009; опубл.: 10.06.2010 // Бюл. № 16. // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2010.
8. Об утверждении Инструкции о порядке обеспечения качества горючего в Вооруженных Силах Республики Беларусь: приказ М-ва обороны Респ. Беларусь от 27 июля 2006 г. № 26 / Банк законов. Информационный портал Беларуси [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.bankzakonov.com/republic_pravo_by_2010/blockp5/rf-e8l8r0/index.htm. – Дата доступа: 07.05.2014.
9. Schwartz, Frank G. STORAGE STABILITY OF GASOLINE: Development of a stability prediction method and studies of gasoline composition and component reactivity / Frank G. Schwartz, Charles S. Allbright, Cecil C. Ward. – Washington, U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines. 1972. – 60 p.(U.S. Bureau of Mines. Bulletin 660).
10. Иванов, К.И. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления / К.И. Иванов; под ред. Н.И. Черножукова. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во нефтяной и горно-топливной лит., 1949. – 196 с.

Поступила 26.05.2014

METHODS OF THE ASSESSMENT OF CHEMICAL STABILITY OF AUTOMOBILE GASOLINES

A. YERMAK, S. HOROSHKO, I. BURAYA

Existing methods and criteria of an assessment of chemical stability of automobile gasolines are considered. It is shown, that now the most objective indicator characterizing chemical stability of gasolines, the content in them the gums is. The technique of an assessment of dynamics of accumulation of gums in gasoline is offered at its accelerated oxidation. Results of studying of properties of samples of gasoline of the RON-92-K5-EURO, and influences of duration of their oxidation in the conditions of STB ISO 7536 on change of the content of gums in them are given. It is shown, that the offered method possesses rather high sensitivity and is potentially suitable for an assessment of relative chemical stability of automobile gasolines. The possible directions of practical application of an offered technique of an assessment of dynamics of accumulation of gums in automobile gasoline are offered at its accelerated oxidation.