

**Мишина Е. Ю., Василькевич А. И., Кофанова Е. В.**

**Национальный технический университет Украины**

**«Киевский политехнический институт»**

## **МЕХАНИЗМЫ, ПОЗВОЛЯЮЩИЕ УВЕЛИЧИТЬ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ**

*Исследовано влияние антиоксидантной присадки Борин на качественный и количественный состав полученных в ходе атмосферной дистилляции светлых фракций нефти. Проведено корреляция полученных результатов с классическими механизмами процессов автоокисления.*

Активное использование нефти и нефтепродуктов порождает немало проблем, в частности, связанных с технологиями ее первичной переработки [1]. Среди основных продуктов первичной переработки нефти наиболее дорогостоящими являются низкокипящие или светлые (с температурой выкипания < 340 °С) фракции [2]. Следовательно, увеличение их выхода позволит экономить ценные природные ресурсы, обеспечив потребность в данных продуктах меньшим количеством добытой нефти. Это, в свою очередь, позволит не только уменьшить стоимость продукции, в том числе и моторных топлив, но и нагрузку на биосферу.

Одним из способов увеличения выхода светлых фракций нефти без изменений в технологических процессах является применение при перегонке нефти специальных веществ - присадок. Большинство предыдущих исследований были направлены на оперирование физико-химическими характеристиками нефти за счет добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) [3]. Однако, не менее эффективным является противодействие процессам автоокисления – свободно радикальным реакциям, обусловленным наличием в среде (во время перегонки) окислителей – атмосферного кислорода и других веществ, которые интенсифицируются при повышенной

температуре [4]. Поэтому, по нашему мнению, устойчивые при высоких температурах (выше 250 °С) пространственно затрудненные фенолы являются оптимальным видом антиоксидантов.

Использование антиоксидантных присадок во время атмосферной дистилляции нефти – эффективный метод увеличения выхода светлых фракций нефти путем противодействия реакциям радикального окисления [5–8]. При этом присутствие таких добавок изменяет и мицеллярно-дисперсную структуру нефти [7], что, в свою очередь, облегчает отделение низкокипящих веществ при перегонке.

Наиболее действенной присадкой, среди протестированных нами пространственно затрудненных фенолов с антиоксидантными свойствами, является основание Манниха Борин [9]. Влияние присадки Борин на процессы автоокисления выражается, в первую очередь, снижением кислотного числа нефтяной смеси – показателя, по которому прогнозируют выход светлых фракций. При этом высокие значения кислотного числа нефти, подвергшейся термической нагрузке, свидетельствуют о большем содержании продуктов окисления и меньшей доле низкомолекулярных (низкокипящих) веществ [7].

В статье представлены результаты дальнейшего изучения влияния присадки Борин на химические процессы, а именно – сравнение качественного и количественного состава светлых фракций нефти, полученных в отсутствие присадок и в присутствии указанного антиоксиданта (1 мас.%).

Для определения отдельных составляющих нефти и их доли в смеси применяли газовую хроматографию с детектированием времени выхода, отношения  $m/z$  и идентификацией компонентов исследуемых проб с использованием библиотеки масс-спектров NIST 02. Анализ проводился на хромато-масс-спектрометрической системе Agilent 6890N/5973 inert (Agilent Technologies, USA) с капиллярной колонкой HP-5MS (длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина фазы 0,25 мкм).

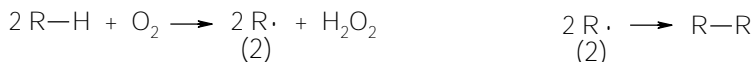
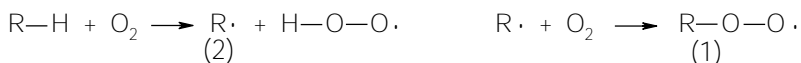
Разделение проводили в градиентном режиме. Начальная температура 40 °С выдерживалась в течение 5 мин с последующим градиентом 4 °С/мин до 300 °С; газ-носитель –

гелий; скорость потока через колонку составляла 1,0 мл/мин. Температура испарителя – 300 °С; режим ввода пробы с делением потока (split) с коэффициентом 1 : 200. Исследуемую пробу разводили гептаном в 10 раз и вводили в объеме 0,2 мкл. Режим ионизации – электронный удар с энергией в 70 eV; хроматограмму получали в режиме SCAN в диапазоне 30–420 m/z.

Заметные изменения относительного количества компонентов в образце с Борином по сравнению с нефтью, не содержащей присадок, свидетельствует о существенном влиянии незначительных количеств данного антиоксиданта на протекание химических процессов при температурной нагрузке. Так, суммарное содержание насыщенных углеводородов дистиллированной нефти вследствие добавления Борина увеличивается с 78,58 до 83,12 %, что составляет 5,78 % исходного количества.

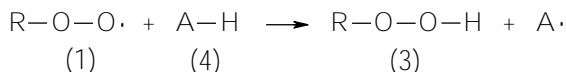
Поскольку количество кислородсодержащих производных в нефти, подлежащей атмосферной перегонке, наибольшее среди гетероатомных соединений (сюда относим также галоген- и азотсодержащие вещества), то при добавления антиоксиданта это количество неожиданно возрастает – от 2,94 до 3,71 %. Этот факт, наряду с увеличением доли алканов и уменьшением ароматических углеводородов (с 12,63 до 9,38 %), свидетельствует о "компактной" форме усвоения атмосферного кислорода в присутствии антиоксиданта. Благоприятным для улучшения экологических характеристик топлива является также уменьшение более чем в три раза количества хлор- и фторсодержащих соединений (от 2,74 до 0,73 %) вследствие добавления при перегонке к нефти присадки Борина.

Большинство разрушительных для органических соединений процессов связывают с действием органических перекисных радикалов ((1), где R – углеводородный радикал), которые образуются в результате присоединения кислорода к углеводородным радикалам (2), которые, в свою очередь, являются продуктами моно- или бимолекулярной реакции окисления углеводородов кислородом [10]:

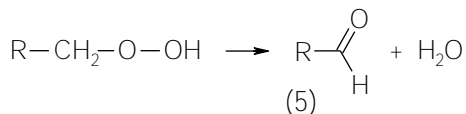


Данный процесс, как и большинство радикальных реакций, имеет цепной характер (зачастую происходит с разветвлением цепи), а рекомбинация углеводородных радикалов привела бы к образованию соединений с вдвое большей молярной массой, что означало бы уменьшение количества низкомолекулярных продуктов.

Пространственно затрудненные фенолы характеризуются легкостью отрыва атома водорода и высокой (благодаря пространственному экранированию объемными *орто*-заместителями) стабильностью образующегося радикала. Поэтому их ингибирующее действие на процессы автоокисления, в первую очередь, заключается в преобразовании перекисных радикалов (1) в более стабильные гидроперекиси (3) (антиоксидант (4) обозначен как H-A):



Одним из путей разложения гидроперекисей (в целом благоприятным с точки зрения сохранения характеристик исследуемого материала, поскольку приводит к образованию стабильных молекул, а не радикалов) является дегидратация первичных углеводородных гидроперекисей до альдегидов (5), которые, в свою очередь, легко превращаются в карбоновые кислоты, сложные эфиры и т. д.:



Такой порядок реакций согласуется с увеличением в дизельном дистилляте доли кислородсодержащих соединений при перегонке нефти в присутствии Борина. И хотя альдегиды, "усваивая" кислород, способны инициировать радикальные

реакции, они все же в меньшей степени, чем перекисные радикалы, склонны к разветвлению цепных процессов.

В целом, суммарное количество высокомолекулярных и ненасыщенных соединений в нефтяном дистилляте после добавления Борина уменьшается. Однако было замечено, что проба нефти содержит незначительные количества веществ с очень высокой молярной массой. Это, на первый взгляд, противоречие на самом деле согласуется с уже упомянутым изменением дисперсной структуры нефти под влиянием присадки Борин, что приводит к увеличению вероятности отгонки тяжелых высокомолекулярных веществ в виде азеотропной смеси с более низкокипящими компонентами [7].

Таким образом, в ходе исследований положительного влияния антиоксидантной добавки Борин на процессы первичной переработки нефти, следствием которого является увеличение выхода светлых фракций, установлено, что данное явление сопровождается качественными и количественными изменениями в химическом составе дистиллята.

Исследуемый антиоксидант активно участвует в химических превращениях, протекающих при высоких температурах перегонки в присутствии атмосферного кислорода. Дальнейшие исследования в этом направлении будут способствовать более глубокому пониманию химизма ингибирования антиоксидантами процессов автоокисления, происходящих при атмосферной дистилляции нефти, а возможность влияния на интенсивность первичной переработки нефти станет действенным инструментом для достижения главной цели – экономного, рационального и экологично безопасного использования природных ресурсов.

#### Библиографический список

1. Давыдова С. Экологические проблемы нефтепереработки: уч. пособ. / Давыдова С., Тепляков В. // М.: РУДН, 2010. – 175 с.
2. Братичак М. М. Технологія нафти та газу: навч. посіб. / Братичак М.М., Гришинин О. Б. // Львів: Вид-во нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2002. – 180 с.
3. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти / Сафиева Р.З. – М.: Химия, 1998. – 448 с.

4. Денисов Е.Т. Окисление и стабилизация реактивных топлив / Денисов Е.Т., Ковалев Г.И. // М.: Химия, 1983. – 269 с.
5. Мішина О.Ю. Поглиблення ефективності первинної переробки нафти – запорука збалансованого природокористування / Василькевич О.І., Кофанова О.В. // Енергетика: економіка, технології, екологія. – Київ: НТУУ «КПІ», 2011. – Вип. 2. – С. 114–119.
6. Мішина О.Ю. Рационалізація використання нафторесурсів як засіб розв'язання проблем сталого розвитку країни / Мішина О.Ю., Василькевич О.І., Кофанова О.В. // Вісник Нац. техн. ун-ту України «КПІ». Сер. "Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження": Зб. наук. праць. – К.: НТУУ «КПІ», 2012. – Вип. 2 (10). – С. 85–91.
7. Mishina O. Y. Technology of atmospheric petroleum distillation in presence of antioxidants additives for sustainability providing / Mishina O.Y., Vasilkevich A.I. // Innovative development trends in modern technical sciences: problems and prospects: Research articles. – San Francisco: B&M Publishing, 2013. – P. 98–102.
8. Василькевич О. І. Спосіб підготування нафти / Василькевич О.І., Степанов М.Б., Мішина О.Ю., Ющенко О.В. // Патент 79907 Україна, МПК С 10 G 7/00, № 20121103; заявл. 21.09.2012, опубл. 13.05.2013.
9. Шамкина С. С. Антиокислительная присадка Борин. Эффективность и область использования / Шамкина С.С., Филинова В.В., Василькевич И.М. // Мир нефтепрод. – 2004. – N 3. – С. 4.
10. Carey F. A. Advanced Organic Chemistry / Sundberg R.J. – Part A: Structure and mechanisms. Fifth Edition. – Springer, 2007. – 1199 p.