

ИЗМЕНЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ ПРИ ХРАНЕНИИ

УДК
665.7.0.038.5

THE COMMERCIAL GASOLINE BEHAVIOUR OF EXPLOITATION PROPERTIES
DURING STORAGE

Осман Бурхан Абд Аль Мажид,
И.М. Колесников, Н.А. Сваровская
ГОУ ВПО Российский
государственный университет нефти и
газа имени И.М. Губкина

Osman Burkhan Abd Al' Mazhid,
I.M. Kolesnikov, N.A. Svarovskaya
Gubkin Russian State University of Oil
and Gas

Приведены закономерности изменения основных эксплуатационных свойств октановых чисел товарного бензина в условиях его подземного хранения от трёх до пяти лет в регионах Сирийской Арабской Республики, с различными климатическими условиями. Показано снижение октановых чисел бензина со временем при подземном хранении. Дано обоснование накопления пероксидов углеводородов в бензинах при хранении, которые снижают период индукции. Рассмотрено влияние антиокислительных присадок на повышение периода индукции бензинов. Выявлены зависимости повышения октановых чисел товарного бензина по глубине отбора проб из подземных резервуарах.

This article shows mechanisms of a change in the basic service properties of octane of commercial gasoline during three to five years underground storage within the regions of the Syrian Arab Republic, with different climatic conditions. Shown reduction of octane with time, during gasoline underground storage. Validated the accumulation of hydrocarbon peroxides in gasoline during storage, which reduces the induction period. Studied influence of antioxidant additives to increase the induction period of gasoline. Revealed growth tendencies of commercial gasoline octane numbers with increase of sampling depth.

Ключевые слова: бензин, подземные хранилища, резервуары, октановые числа, отбор проб, период индукции, антиокислительные присадки, зависимости, параметрические уравнения.

Ключевые слова: gasoline, underground storage tanks, octane numbers, sampling, the induction period, antioxidant additives, dependencies, parametric equations.

Товарные бензины в Сирийской Арабской Республике хранятся в течение пяти и более лет в подземных хранилищах пяти регионов Республики — южном, северном, западном, восточном и центральном. Товарные бензины (ТБ) хранятся под воздушной подушкой при температуре окружающей среды 29÷45 °С и влажности до 60 %.

При длительном хранении товарного бензина в подземных хранилищах в них протекают различные физико-химические процессы, к которым можно отнести и окислительное превращение углеводородов, наблюдаются изменения в химическом составе и, как следствие, изменяются физико-химические свойства [1], важнейшими из которых являются октановые числа, определённые по моторному методу (МОЧ). В САР подвергают хранению товарные бензины с октановыми числами от 76 пунктов по моторному методу ОЧМ до 90–92 пунктов по исследовательскому методу (ИОЧ).

В настоящей работе приведены результаты систематических исследований важного эксплуатационного свойства товарных бензинов – октановых чисел.

Исследования проводились на пробах, отобранных из четырёх подземных хранилищ, размещённых в Северном регионе Сирийской Арабской Республики.

Результаты, отражающие снижение по МОЧ, за время их хранения в течение 4-х лет приведены на рисунке 1. Представленная зависимость (рисунок 1) описывает изменения октанового числа товарных бензинов от времени их хранения только для одного из подземных резервуаров Северного района САР. Такие же зависимости были получены и для бензинов, хранимых в подземных резервуарах других регионов. Из анализа полученной зависимости (рисунок 1) видно, что первоначальное октановое число товарного бензина с МОЧ, равное 83,8 пунктов, при хранении снижается со значительной скоростью в пределах первых 3-х лет. Затем скорость снижения уменьшается, и к концу 4-го года хранения МОЧ составляет 77,9 единиц.

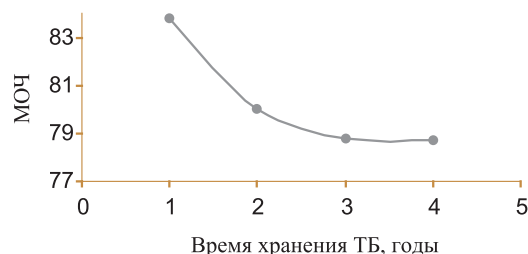


Рисунок 1. Зависимость МОЧ товарного бензина от времени его хранения для резервуара Северного региона

Причём, скорость можно рассчитать по производной, равной:

$$\frac{dOЧ}{d\tau} = W \quad (1)$$

Эта закономерность объясняется снижением содержания ароматических углеводородов в товарном бензине и накоплением в нём гидропероксидов углеводородов. В товарном бензине при их хранении

накапливаются гидропероксиды углеводородов, которые в реакциях с углеводородами определяют образование олефинов, а сами понижают МОЧ бензинов.

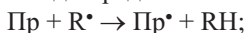
Окисление углеводородов проходит только после их предварительного возбуждения молекулами O_2^* , с переводом электронов с верхней заполненной π_{pp}^2 -, σ_{pp}^2 - или σ_{sp}^2 -ВМО на нижние вакантные π_{pp}^0 -, σ_{pp}^0 - или σ_{sp}^0 -НВМО у молекул УВ. Для ингибирования процесса окисления углеводородов кислородом воздуха к бензинам добавляют антиокислительные присадки, которые оказывают следующее влияние на процессы, протекающие в бензиновых фракциях (БФ) при их хранении:

– могут переводить возбуждённые молекулы углеводородов в основное состояние по схеме:



где: Пр – присадка, УВ* и Пр* – возбужденные молекулы УВ и Пр;

– обрывать цепной процесс, уводя на определённой стадии радикалы из процесса:



– разлагать возбуждённые молекулы гидропероксидов на спирты, альдегиды или кислоты;

– снижать скорости образования высокомолекулярных продуктов конденсации олефинов и альдегидов, ароматических УВ и других молекул;

– переводить триплетное состояние $O_2^{\uparrow\uparrow}$ в синглетное состояние O_2^{\uparrow} и, наоборот.

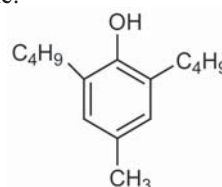
В качестве антиокислительных присадок применяют параоксидифениламин (ПОДФАМ), дифениламин (ДФА), присадки алкилфенольного типа (диалкил-парафенилдиамин) и другие. Эти присадки вводят в БФ в количестве 0,03÷0,05 масс. % или до 0,3 масс. % для бензинов крекинга.

Присадки в ТБ значительно повышают период индукции, что задерживает накопление в них гидропероксидов углеводородов, смол и осадков. Период индукции – это отрезок времени при хранении товарного бензина под воздушной подушкой, в конце которого начинается интенсивное окисление углеводородов.

Период индукции для бензинов, находящихся в наземных резервуарах, но подлежащих эксплуатации, должен быть не менее 300 минут, а при хранении в подземных хранилищах не ниже 1000 минут. Гарантированно такой бензин без изменения его качества может храниться более 3-х лет. При гарантийном хранении в течение 5 лет период индукции БФ должен составлять не менее 1200 минут.

При длительном хранении товарного бензина в подземных хранилищах, под воздушной подушкой, необходимо ежегодно, не менее двух раз, определять период индукции. При его снижении ниже допустимой нормы следует вводить в резервуар определённое количество антиоксиданта в растворённом в бензине виде.

В России в качестве антиокислительных присадок используют АГИДОЛ–1 и АГИДОЛ–12. АГИДОЛ–1 представляет собой дибутилпаракреозол (ионол). Он представляет собой белый кристаллический порошок, растворяющийся в жидких углеводородах. Более предпочтительно применяют в качестве антиокислителя АГИДОЛ–12 или 2,6-дитретбутил-4-метилфенол, формула которого приведена ниже:



Эти присадки используют в жидком состоянии в толуольном растворе.

Закономерности изменения периода индукции зависят от состава БФ, температуры окисления, наличия и концентрации антиокислительной присадки и её химического состава. Исходные БФ без присадки имеют период индукции в пределах 150÷250 минут. В присутствии антиокислительной присадки период индукции резко возрастает с повышением её концентрации, как показано на рисунке 2, причем зависимость периода индукции ($\tau_{инд}$) от концентрации парафиновых УВ ($C_{пр}$) изменяется по гиперболической кривой.

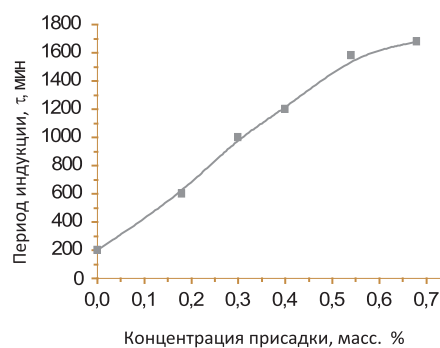


Рисунок 2. Зависимость периода индукции бензиновой фракции от концентрации антиокислительной присадки – 2,4-диметил-6-трет-бутилфенола

Из анализа приведённой зависимости (рисунок 2) следует, что в присутствии присадки происходит значительное ингибирующее действие её на процесс окисления углеводородов БФ. С ростом концентрации присадки непрерывно растёт период индукции

окисления углеводородов БФ. Эта зависимость может быть представлена функцией: $\tau_{инд} = \tau(C_{Пр})$.

Касательная к кривой (рисунок 2) имеет положительный угол наклона, поэтому производная от периода индукции по концентрации присадки будет больше нуля:

$$\frac{\partial \tau_{инд}}{\partial C_{Пр}} > 0. \quad (2)$$

В работе [2] было показано, что присадка действует как ингибитор окисления бензинов по бимолекулярной схеме, поэтому параметрическое уравнение можно представить в таком виде:

$$\frac{d\tau_{инд}}{dC_{Пр}} = k / C^2, \quad (3)$$

где, размещение концентрации присадки в знаменателе отражает торможение ею процесса окисления углеводородов БФ. После разделения переменных в уравнении (3) и получим выражение с разделенными переменными:

$$d\tau_{инд} = k \cdot C_{Пр}^{-2} dC_{Пр}. \quad (4)$$

Проинтегрировав уравнение (4) в пределах от τ_n до $\tau_{инд}$ и от C_n до $C_{Пр}$:

$$\int_{\tau_n}^{\tau} d\tau = k \int_{C_n}^C C^{-2} dC, \quad (5)$$

получим следующее параметрическое уравнение:

$$\tau_{инд} - \tau_n = k \left(\frac{1}{C_n} - \frac{1}{C_{Пр}} \right), \quad (6)$$

где τ_n , C_n – начальные значения параметров.

Уравнение (6) описывает кинетику повышений периода индукции для товарного бензина и описывает данные представленные на рисунке 2. Для подтверждения адекватности уравнения (6) опытной закономерности $\tau=\tau(C)$ строим вспомогательную таблицу данных (таблица 1).

Из анализа данных таблицы 1 следует, что уравнение (6) удовлетворительно отражает опытную зависимость $\tau=\tau(C)$. Отклонение от среднего значения $\bar{\tau}$ составляет:

$$\bar{\tau} = \frac{52 \cdot 100}{1189} = 4,3 \%. \quad (7)$$

Таблица 1. Вспомогательная таблица данных для зависимости $\tau = \tau(C)$

Концентрация присадки, % масс.	Период индукции, мин	$\tau - \tau_n$	$\frac{1}{C_n}$	$\frac{1}{C}$	$\frac{1}{C_n} - \frac{1}{C}$	k	$k_{ср}$	$(\tau - \tau_n)_{расч.}$
0	200	0	–	–	–	–	–	–
0,18	620	420	–	–	–	–	–	–
0,33	1050	850	5,55	3,03	2,52	337	351	886
0,418	1240	1040		2,39	3,16	329		1109
0,55	1580	1380		1,95	3,73	373		1310
0,670	1690	1490		1,51	4,03	367		1421

В литературе описана присадка АПК [3-5], разработанная Абросимовым А.А., которая является многофункциональной, проявляя антиокислительные, моющие, антинагарные, антидетонационные свойства. Эту присадку применяют при длительном хранении бензинов и добавляют в бензины в количестве 0,1 % об. Она повышает МОЧ на 2÷6 единиц, не влияя на фракционный состав бензинов, положительно влияет на добавку к бензину МТБЭ и прямогонных фракций – до 5÷10 % об. Данные для этой присадки приведены в таблице 2.

Таблица 2. Зависимость периода индукции от концентрации и природы присадки

$C_{пр}$	$\frac{1}{C_n} - \frac{1}{C}$	t, мин	$\tau - \tau_0$	k_{τ}	$k_{ср}$
0	–	48	0	–	4,90
0,01	100	184	136	–	
0,02	100–50	276	228	4,56	
0,03	100–33	400	352	5,25	

Из анализа приведённых данных (таблица 2) следует, что уравнение (6) адекватно отражает действие присадки на период индукции бензина, причём константа k_{τ} отражает косвенно природу присадки. При хранении товарных бензинов необходимо следить за химическим составом ТБ в резервуарах и определять период его индукции перед загрузкой их в резервуар и во время хранения, согласно проведённых исследований в данной работе. Полезно для целей контроля свойств ТБ использовать приведённые кинетические и параметрические уравнения.

В работе также представлены результаты исследований величин октановых чисел в зависимости от глубины залегания бензинов в подземных хранилищах.

Распределение МОЧ в товарных бензинах для 2-х подземных хранилищ по глубине расположения слоя представлено на рисунке 3. Из анализа полученных зависимостей (рисунок 3) следует, что с углублением слоя бензинов в хранилище МОЧ товарного бензина повышается. Такую закономерность можно пояснить данными, полученными нами из анализа отобранных проб товарных бензинов по слоям для двух резервуаров Северного региона и приведённых в таблице 3.

Из анализа приведённых данных следует, что при переходе от верхнего слоя товарного бензина к нижнему уровню значения МОЧ возрастают на 2,8 и 1,0 пункта.

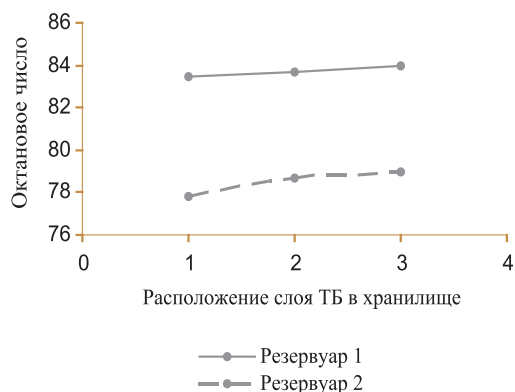


Рисунок 3. Изменение МОЧ товарного бензина от глубины залегания слоя от верхнего (1) к среднему (2) и нижнему (3)

Повышается содержание олефинов на 0,3 и 1,7 % масс. Можно отметить повышение содержания ароматических углеводородов в бензинах от верхнего слоя к нижнему, которое растёт на 0,7 и 4,6 % масс.

Такое увеличение содержания ароматических УВ при переходе от верхнего слоя товарного бензина к нижнему происходит под воздействием силы земного притяжения. Это связано с тем, что ароматические УВ проявляют более высокую кажущуюся молекулярную массу, вследствие их сольватации молекулами парафиновых УВ. Более сольватированные молекулы ароматических углеводородов распределяются в нижний слой бензина.

Повышение содержания олефинов в нижних слоях бензина в резервуарах связано с тем, что из воздушной смеси кислород растворяется в бензине с образованием гидропероксидов УВ. Гидропероксиды углеводородов распределяются диффузно по глубине товарного бензина и окисляют парафиновые УВ до олефинов и микрокапелек воды.

Подобные закономерности находят своё отражение в товарных бензинах, которые хранятся в южном, западном, восточном и центральном регионах [2].

Таблица 3. Свойства товарных бензинов в хранилищах Северного региона, отобранные по глубине залегания слоя

Наименование параметра, (содержание УВ, % масс.)	Значения параметров товарного бензина	
	Резервуар 1	Резервуар 2
Верхний слой хранилища		
Бензол	0,46	1,14
Толуол	2,4	3,6
Общая ароматика	31,2	18,8
Олефиновые УВ	5,1	3,7
Парафиновые УВ	63,7	77,5
МОЧ	76,5	70,9
ИОЧ	83,8	77,8
Средний слой хранилища		
Бензол	0,59	1,3
Толуол	2,8	4,7
Общая ароматика	31,8	24,7
Олефиновые УВ	5,7	4,7
Парафиновые УВ	64,8	71,6
МОЧ	76,8	71,4
ИОЧ	83,5	78,5
Нижний слой хранилища		
Бензол.	0,54	1,31
Толуол	2,3	4,3
Общая ароматика	31,9	23,9
Олефиновые УВ	5,4	5,4
Парафиновые УВ	63,6	65,09
МОЧ	76,5	71,9
ИОЧ	83,1	78,3

В заключении можно отметить, что с увеличением времени хранения товарного бензина МОЧ понижаются, а с повышением глубины расположения слоя бензина в подземном хранилище МОЧ увеличивается. Эти закономерности являются важными, так как на их основе можно разрабатывать методы повышения качества ТБ, после их отбора из подземных хранилищ.

ЛИТЕРАТУРА

Колесников С.И. Научные основы производства высокооктановых бензинов с присадками и каталитическими процессами. М.: ФГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2007. 540 с.

Осман Бурхан Абд Аль Мажид Физико-химические свойства бензинов, их эксплуатация и хранение в подземных хранилищах. М.: ФГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2008. 212 с.

Хранение нефти и нефтепродуктов: учеб. пособие / Антипов В.Н., Бахмат Г.В., Васильев Г.Г. и др. М.: ФГУП Изд-во

«Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2003. 557 с.

Данилов А.М. Применение присадок в топливах. СПб.: Химиздат, 2010. 368 с.

Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем. М.: Химия, 2009. 608 с.

Осман Бурхан Абд Аль Мажид, к.х.н., докторант кафедры «Физическая и коллоидная химия», РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

Osman Burkhan Abd Al' Mazhid, cand.chem. sci., doctor's degree candidate of chair «Physical and colloidal chemistry», Gubkin RSU of Oil and Gas

И.М. Колесников, д.х.н., профессор кафедры «Физическая и коллоидная химия», РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина
I.M. Kolesnikov, dr.chem.sci., professor, of chair Physical and colloidal chemistry, Gubkin RSUy of Oil and Gas
e-mail: kolesnim@mail.ru

Н.А. Сваровская, д.т.н., профессор кафедры «Физическая и коллоидная химия», РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина
N.A. Svarovskaya, dr.tech.sci., professor, of chair «Physical and colloidal chemistry», Gubkin RSU of Oil and Gas
e-mail: na_sv2002@mail.ru