
ПОЖАРНАЯ ТАКТИКА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ТУШЕНИЯ

ГЕТЕРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВАХ

А. С. Лыткин. Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России.

О. Ю. Бегак, доктор технических наук, профессор.

ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

О. А. Хорошилов, кандидат технических наук, доцент.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России

С помощью метода хромато-масс-спектрометрии (ХМС) исследованы образцы отечественных дизельных топлив (ДТ) различных марок, наработанных на ООО «КИНЕФ», с целью оценки в них наличия и содержания гетероорганических (N-, S- и O-содержащих) соединений. Исследовались ДТ высших сортов марок: 3-0,2 МИНУС 35; Л-0,2-40; Л-0,2-62.

Ключевые слова: дизельные фракции, молекулярный кислород, хроматограмма, молекулярная масса

HETERORGANIC CONNECTION IN DIESEL PETROLS

A. S. Lytkin, O. Y. Begak, O. A. Horoshilov

In clause by means of a method of spectrometry samples domestic diesel petrols the various marks which have been turned out on company "KINEF", with the purpose of an estimation in them of presence and maintenances heterorganic (N-, S- and Oxygen-containing) connections are investigated. Were investigated diesel petrols the premiums of marks: 3-0,2 MINUS 35; L-0,2-40; L-0,2-62.

Key words: diesel fractions, molecular oxygen, molecular weight

Дизельные фракции (5 проб) были отобраны в ООО «ПО Киришинефтеоргсинтнз» с технологических установок Л-24/6 и Л-24/2000. Пробы 1–3 поступили с установки «Парекс» (фракция 200–300 °С) на установку Л-24/6 и отобраны с резервуара 225 на линии закачки сырья (проба 1), на выдаче сырьевого насоса ЦН-2 (проба 2) и на выдаче сырьевого насоса ЦН-4 (проба 3). Пробы 4 и 5 (фракция 200–360 °С) отобраны на установке Л-24/2000 на приеме сырьевого насоса Н-201 (проба 4) и на линии закачки в резервуар 261 (проба 5). Отбор проводился в среде инертного газа. Характеристики отобранных проб ДТ представлены в табл. 1.

Молекулярный кислород, растворенный в дизельных фракциях указанных в таблице проб, определяли хроматографически.

Таблица 1. Характеристики проб дизельных топлив

№ пробы	Установка	Фракция	Точка отбора
1	Л-24/6	Дизельная “Парекс”, 200–300 °С	Линия закачки (линия 14), резервуар 225
2	Л-24/6	Дизельная “Парекс”, 200–300 °С	Выкид сырьевого насоса ЦН-2
3	Л-24/6	Дизельная “Парекс”, 200–300 °С	Выкид сырьевого насоса ЦН-4
4	Л-24/2000	Дизельная, 200–360 °С	Прием сырьевого насоса Н-201
5	Л-24/2000	Дизельная, 200–360 °С	Линия закачки, резервуар 261

Гидропероксиды в дизельных фракциях определяли иодометрическим методом [1, 2]. Гетероорганические соединения концентрировали с помощью патрона Диапак Силикагель производства фирмы БиохимМак (Москва).

Патрон промывали н-гексаном и затем через него пропускали 100 мл анализируемой дизельной фракции. Далее патрон повторно промывали н-гексаном и высушивали в токе азота. Экстрагированные О-, N-содержащие соединения элюировали с патрона 5 мл метанола. Метанольный экстракт упаривали в токе азота до 1 мл и анализировали методом хромато-масс-спектрометрии. Анализ экстрактов ДТ проводили на хромато-масс-спектрометре MD 800.

При идентификации соединений, содержащихся в экстрактах указанных пяти образцов ДТ и соответствующих отдельным или частично перекрывающимся пикам на хроматограммах, применялись программы MassLab и AMDIS и прилагаемые к ним электронные библиотеки масс-спектров. В программах заложен расчет прямого и обратного показателей сходства экспериментального и справочного масс-спектров. При идентификации индивидуальных соединений учитывали общие показатели сходства масс-спектров обнаруженных соединений и справочных библиотечных масс-спектров, идентичность молекулярных ионов в сравниваемых спектрах, сходство относительных интенсивностей главных пиков в сравниваемых масс-спектрах (различие не более 20–30%) и результаты работы экспертного модуля программы AMDIS. Указанные критерии позволяют идентифицировать индивидуальные соединения или провести групповую идентификацию. В результате выполнения серии экспериментальных исследований были получены следующие результаты.

Содержание растворенного молекулярного кислорода в анализируемых пробах колеблется в интервале $(0,7-1,8) \cdot 10^{-3}$ моль/л (проба 1 – $1,8 \cdot 10^{-3}$; проба 2 – $1,1 \cdot 10^{-3}$; проба 3 – $1,4 \cdot 10^{-3}$; проба 4 – $0,76 \cdot 10^{-3}$; проба 5 – $0,72 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Образцы не насыщены кислородом, так как предельная растворимость кислорода в указанных образцах составляет $\approx 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Концентрация гидропероксидов в анализируемых образцах низка (в пробах 1 и 2 ниже предела обнаружения, составляющего $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, в пробе 3 – $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л и в пробах 4 и 5 – $7 \cdot 10^{-5}$ моль/л), то есть дизельные фракции практически не окислены и их коррозионная активность не высока, что важно с точки зрения долговременного хранения ДТ. При хранении и использовании ДТ степень окисления указанных углеводородов возрастает.

Хроматограммы экстрактов гетероатомных соединений в исследованных дизельных фракциях (пробы 1–5) приведены на рис. 1.

Идентифицированные гетероорганические соединения, соответствующие основным пикам на хроматограммах изучаемых проб приведены в табл. 2. Номера соответствующих пиков указаны на хроматограммах (рис. 2 и 3).

Как видно, в дизельных фракциях обнаружены разнообразные коррозионноактивные органические кислород- и азотсодержащие соединения $C_6 - C_{18}$: спирты и кетоны парафинового и нафтенового рядов, алкилфенолы, пиридины, хинолины и другие азотистые гетероциклические соединения.

В образцах ДТ 1–3, сходных между собой, присутствуют практически все обнаруженные соединения кислорода. В образцах 4–5, представляющих более широкие фракции, суммарная массовая доля соединений кислорода ниже в 4–12 раз; отсутствуют наиболее легкие из обнаруженных веществ, а также основной по количественному содержанию компонент анализируемых сложных смесей – циклогексилиденциклогексанон.

В то же время идентифицированные азотсодержащие соединения присутствуют во всех образцах приблизительно в одинаковых количествах (суммарно $1,5-3,6 \cdot 10^{-4}$ %), сопоставимых с содержанием соединений кислорода в этих образцах 1–3.

Состав азотсодержащих соединений в пробах 1–3 и 4–5 несколько различается. В первых трех образцах максимальную долю имеют вещества с молекулярной массой приблизительно 230 а.е.м., скорее всего, производные пиридина и/или хинолина (пики 41 и 43 и табл. 2). Эти два соединения приблизительно в тех же количествах присутствуют и в более широких фракциях – дизельных фракциях 4–5.

Необходимо отметить, что присутствие в исследуемых пробах производных пиридина и хинолина соответствует литературным данным по составу среднестиллятных фракций нефтей.

Литература

1. ГОСТ 305. Топливо дизельное. Технические условия.
2. Горелкин М. В. Основы химии и технологии ароматических соединений. – М., 1992. – 640 с.

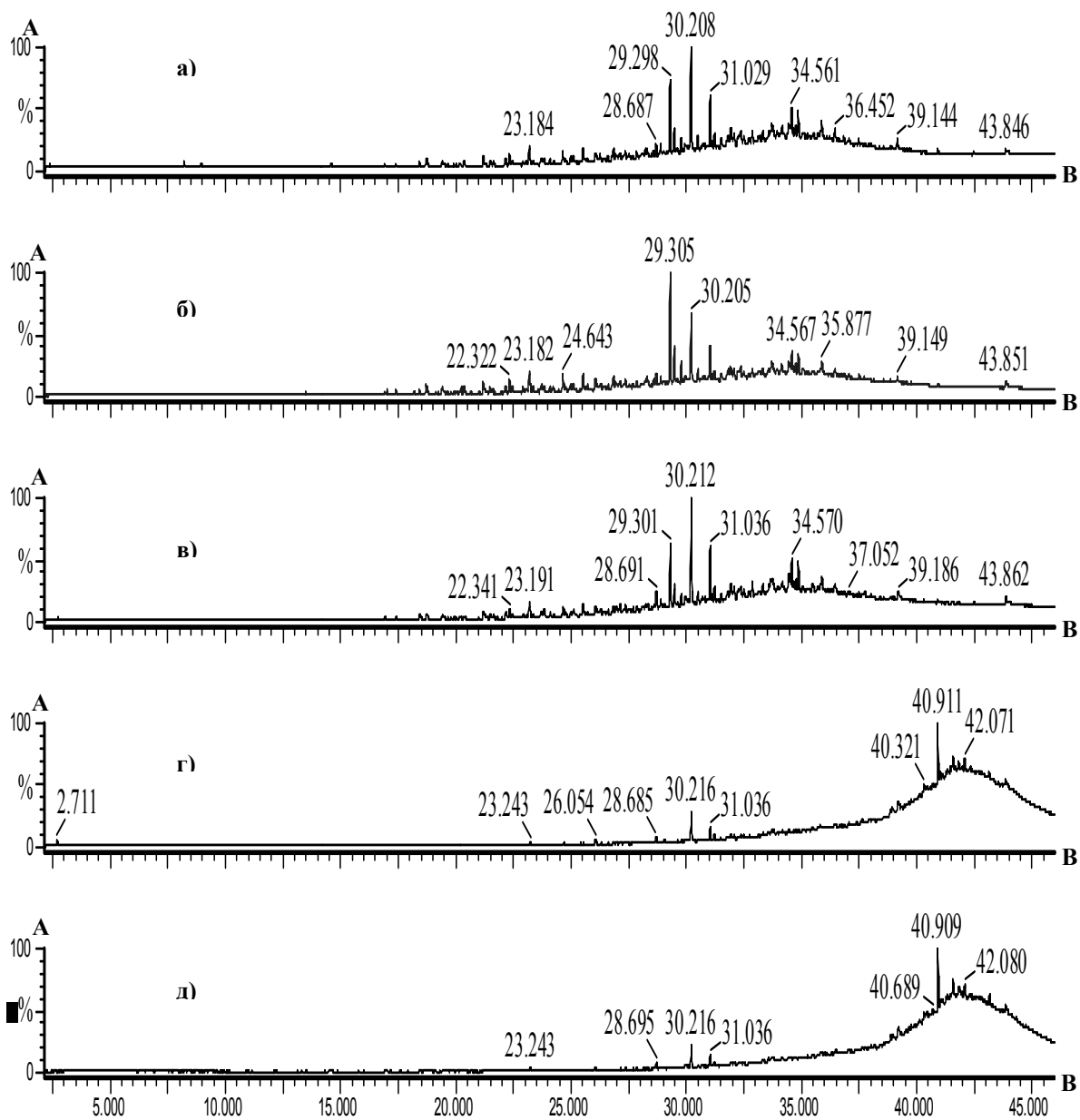


Рис. 1. Хроматограммы экстрактов дизельных фракций

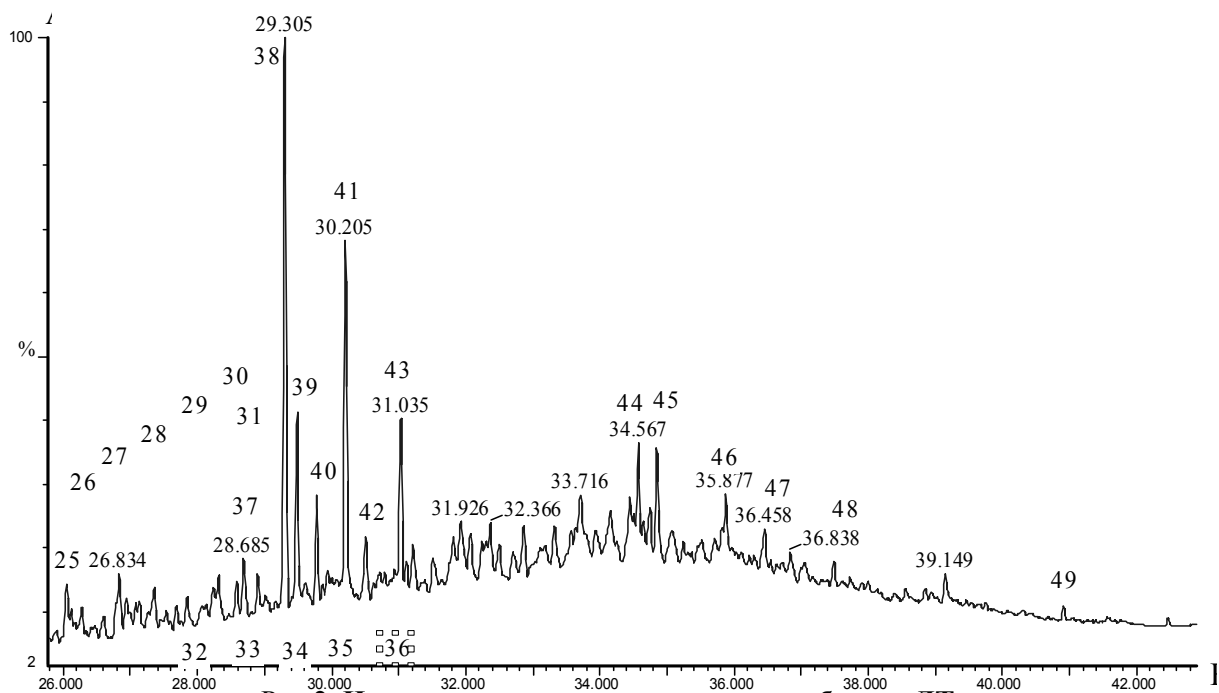


Рис.2. Начальная часть хроматограммы образца ДТ

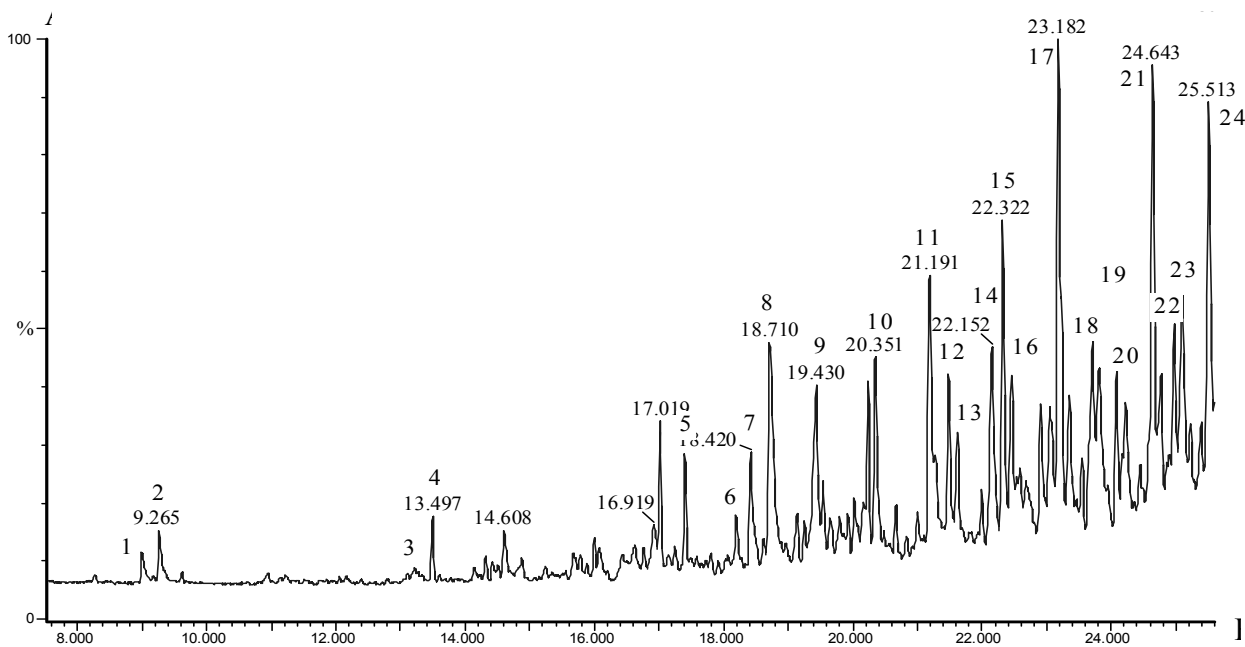


Рис. 3. Конечная часть хроматограммы образца ДТ

Таблица 2. Содержание кислород- и азотсодержащих соединений в образцах дизельных топлив

№ пика	Соединение	Брутто-формула или/и молекулярная масса	Массовая доля, % · 10 ⁵				
			1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	6	7	8
1	циклогексилпропанон –2	C ₉ H ₁₆ O	0,19	0,56	0,18	0,00	0,00
2	этилиденциклогексанон-2	C ₈ H ₁₂ O	0,06	0,28	0,13	0,00	0,00
3	нонанол-2	C ₉ H ₂₀ O, 144	0,59	0,55	0,96	0,11	0,17
4	3,5-диметилфенол	C ₈ H ₁₀ O	1,2	2,3	1,5	0,22	0,04
5	2,4-диметилфенол	C ₈ H ₁₀ O	0,69	1,6	0,75	0,00	0,02
6	4-н-пропилфенол	C ₉ H ₁₂ O	0,50	1,2	0,31	0,03	0,00
7	2-н-пропилфенол	C ₉ H ₁₂ O	0,83	1,7	1,2	0,00	0,00
8	3-н-пропилфенол	C ₉ H ₁₂ O	0,43	0,90	0,67	0,00	0,00
9	2-изопропилфенол	C ₉ H ₁₂ O	0,26	0,49	0,30	0,00	0,00
10	3-изопропилфенол	C ₉ H ₁₂ O	0,83	1,7	1,4	0,33	0,42
11	4-изопропилфенол	C ₉ H ₁₂ O	0,87	1,8	1,3	0,15	0,36
12	2,6-диэтилфенол	C ₁₀ H ₁₄ O	1,4	2,3	2,3	0,66	0,22
13	4-н-бутилфенол	C ₁₀ H ₁₄ O	0,80	1,1	1,7	0,20	0,38
14	2-н-бутилфенол	C ₁₀ H ₁₄ O	0,79	1,6	0,96	0,14	0,36
15	3-н-бутилфенол	C ₁₀ H ₁₄ O	0,43	0,76	0,71	0,24	0,04
16	4-н-амилфенол	C ₁₁ H ₁₂ O	1,2	2,6	1,7	0,28	0,34
17	3-н-амилфенол	C ₁₁ H ₁₂ O	0,51	0,95	1,09	0,04	0,57
18	2-н-амилфенол	C ₁₁ H ₁₂ O	0,87	1,7	1,6	0,19	1,01
19	2-метил-4-третбутил-фенол	C ₁₁ H ₁₂ O	1,4	2,4	2,3	0,48	0,16
20	2-метил-6-третбутил-фенол	C ₁₁ H ₁₂ O	0,56	1,4	1,6	0,81	0,36
21	3-метил-6-втор-бутилфенол	C ₁₁ H ₁₂ O	0,33	0,67	0,55	0,38	0,60
22	2-метил-6-н-бутилфенол	C ₁₁ H ₁₂ O	0,38	0,73	0,67	0,31	0,51
23	2-метил-6-изобутилфенол	C ₁₁ H ₁₂ O	0,72	1,4	1,3	0,48	0,27
24	2-метил-6-вторбутил-фенол	C ₁₁ H ₁₂ O	0,22	0,47	0,32	0,03	0,33
25	<i>один из диметилхинолинов</i>	C ₁₁ H ₁₁ N	0,43	0,56	1,1	0,27	0,68
26	2-этил-4-н-амилпиридин	C ₁₂ H ₁₉ N	0,72	1,5	1,2	0,08	0,20
27	<i>азотсодержащее гетероциклическое соединение</i>	C ₁₀ H ₁₄ N	0,24	0,54	0,51	0,39	0,32
28	2-этил-4-бутилфенол	C ₁₂ H ₁₈ O	0,48	0,92	0,87	0,15	0,49

1	2	3	4	5	6	7	8
29	2-этил-6-третбутилфенол	C ₁₂ H ₁₈ O	0,79	1,1	1,2	0,00	0,30
30	3-пропил-4-вторамил-пиридин	C ₁₂ H ₁₉ N	0,62	1,4	1,2	0,18	0,27
31	<i>азотсодержащее гетероциклическое соединение</i>	217	1,0	1,8	2,0	0,81	1,78
32	<i>один из триметилхинолинов</i>	C ₁₂ H ₁₃ N	0,66	0,87	1,0	0,12	0,25
33	циклогексиден-циклогексанон	C ₁₂ H ₁₈ O	5,2	14,0	8,3	0,00	0,00
34	нафтеновый кетон	C ₁₂ H ₂₀ O	1,8	4,7	2,9	0,00	0,00
35	<i>азотсодержащее гетероциклическое соединение</i>	231	7,2	9,4	14,3	8,2	8,3
36	<i>азотсодержащее гетероциклическое соединение</i>	229	3,1	4,1	6,8	3,5	3,6
37	нафтеновое дикислородсодержащее соединение	C ₁₃ H ₂₂ O ₂ 211	1,3	3,8	4,5	0,00	0,00
38	нафтеновый дикетон	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	1,8	5,1	4,2	0,00	0,00
39	<i>азотсодержащее гетероциклическое соединение</i>	C ₁₄ H ₁₆ N ₂	0,71	2,8	1,1	0,00	0,00
40	<i>азот- и кислородсодержащее гетероциклическое соединение</i>	C ₁₄ H ₁₅ ON	0,92	1,9	1,5	0,00	0,00
41	<i>азотсодержащее гетероциклическое соединение</i>	227	0,58	0,79	0,74	0,00	0,00
42	<i>азотсодержащее гетероциклическое соединение</i>	C ₁₇ H ₂₃ N, 241	0,30	0,27	0,67	13,6	13,1
43	<i>азотсодержащее гетероциклическое соединение</i>	C ₁₈ H ₂₅ N	0,00	0,00	0,00	4,8	7,5
	Суммарное содержание кислородсодержащих соединений, 10 ⁵ , %		27,4	60,8	47,5	5,2	6,9
	Суммарное содержание азотсодержащих соединений, 10 ⁵ , %		15,5	24	30,6	32	36