

ІНГІБІТОРИ ОКИСНЕННЯ КОМПОНЕНТІВ НАФТИ І НАФТОПРОДУКТІВ

Антиоксиданти (АО) – це клас сполук, що здатні інгібувати (сповільнювати) процеси окиснення, зокрема процеси окиснення компонентів нафти і нафтопродуктів, що відбуваються як при дистиляції, так і при тривалому зберіганні. Їх будова і фізико-хімічні властивості вельми різноманітні. Антиокиснювальні властивості виявляють, наприклад, просторово-екрановані алкілфеноли, ароматичні аміни, органічні сполуки Сульфуру, сполуки Флуору та ін.

Просторово-екрановані алкілфеноли є основними представниками АО і застосовуються в багатьох виробничих процесах. І найбільш широко використовуваним просторово-екранованим алкілфенолом є бутилгідрокситолуол. Вторинні ароматичні аміни здебільшого використовуються для стабілізації еластомерів. Проте більшість з них мають характерне забарвлення, тому область їх застосування досить обмежена.

Органічні сполуки Сульфуру менш розповсюджені як АО, а солі металів і діалкілдітіокарбамінової кислоти, а також цинкдіалкілдітіофосфати і естери дитіофосфатної кислоти є важливими комерційними антиоксидантами. Вибір певних класів речовин-антиоксидантів для дослідження їх впливу на властивості нафти з метою забезпечення її більш глибокої переробки базується на вивченні механізмів реакцій автоокиснення, що мають місце під час термічної обробки нафти.

При нагріванні у нафті відбуваються складні реакції конденсації вуглеводнів, унаслідок чого утворюються нові сполуки з більшою температурою кипіння, ніж нативні вуглеводні нафти. Завдяки цьому під час перегонки нафти частина світлих вуглеводнів залишається у кубовому залишку. В свою чергу, введення у реакційну суміш речовин-антиоксидантів перешкоджає перебігу реакцій конденсації вуглеводнів і, як наслідок, сприяє вивільненню більших обсягів цінних світлих нафтопродуктів.

Передумовою вибору антиоксидантів для дослідження слугували їх фізико-хімічні характеристики та практика їх застосування у нафтохімії. Оскільки найактивніше процеси автоокиснення у нафті перебігають за температур вище 200 °С, то можна застосовувати тільки ті АО, які будуть залишатися активними за таких температур. Тому при виборі АО як добавок до нафти основну увагу приділяли їх термостабільності.

Як термогравіметричний показник для всіх досліджених АО був прийнятий показник втрати маси, який показує, за якої температури речовина втрачає 10 та 50 % своєї маси. Отже, спираючись на літературні дані та власні дослідження, було обрано такий антиоксидант, як бутилгідрокситолуол (БГТ), або 4-метил-2,6-ди(*трет*-бутил)фенол, який є одним з найбільш поширених АО. Його товарними формами є Агідол-1, Іонол, Niraugard ВНТ тощо.

БГТ – тверда кристалічна речовина від білого до жовтого кольору; вміст основної речовини більше 99,4 мас %. Температура плавлення становить 69–70 °С, а температура кипіння 265 °С. Сполука нерозчинна у воді, проте добре розчиняється в оліях, толуолі, ацетоні тощо. Ця властивість дає змогу як добавку вводити розчин БГТ у нафтопродуктах для інтенсифікації процесів первинної нафтопереробки.

2,2'-Метилен-біс(4-метил-6-(*трет*-бутил)фенол) – просторово-екранований алкілфенол, що застосовується як стабілізуючий агент поліацетатів, мінеральних мастил та інших сполук, нестабільних за високих температур. Він також здатний захищати матеріали від реакцій вулканізації та процесів, що ініціюються світлом. Товарною формою продукту є порошок від білого до світло-коричневого кольору, який легко розчиняється в етанолі, ацетоні, етилацетаті, а також у чотирьоххлористому Карбоні і бензолі; слабо розчиняється в бензині і практично не розчиняється у воді. Його температура плавлення становить 125–32 °С, а температура кипіння 187 °С. Товарними формами продукту є Агідол-2, Vulkanox ВКF, Ionol 46, Vanox МРВС та ін.

Наступний антиоксидант, досліджений у роботі, – N-метил-N,N-біс-(3,5-ди(*трет*-бутил)-4-гідроксибензил)амін також відноситься до класу просторово-екранованих алкілфенолів. Вибір даного АО для нашого дослідження обумовлений, по-перше, його низькою вартістю, а, по-друге, поєднанням у його молекулі фрагментів просторово-екранованого фенолу (обумовлює антиоксидантні властивості) з аміногрупою (відповідає за основний характер добавки, сприятливий для зниження кислотного числа).

N-Метил-N,N-біс(3,5-ди(*трет*-бутил)-4-гідроксибензил)амін – кристалічна речовина від білого до жовтого кольору, що розчиняється в органічних розчинниках, зокрема, бензині, дизельному паливі, мінеральних оліях тощо. Сполука характеризується стійкістю і високою антиоксидантною активністю.

Наступний інгібітор окиснення – беззолний високотемпературний АО Борін (ТУ 38.1011003-87), розроблений українським науково-дослідним інститутом нафтопереробки і нафтохімії "МАСМА". Він є 50 %-ним розчином в мінеральному маслі модифікованого борною кислотою продукту конденсації (за реакцією Манніха) суміші 2,6-ди(*трет*-бутил)фенолу і алкілфенолів (алкільний радикал містить від 8 до 12 атомів Карбону) з уротропіном чи з формаліном й амоніаком. Співвідношення компонентів у товарному продукті становить 2,6-ди(*трет*-бутил)фенол : ізоніліфенол : уротропін = (2–3) : (2–3) : 1. При цьому можливе утворення основ Манніха різної будови (залежно від умов проведення синтезу).

Борін використовується як присадка в мастилах для газових двигунів і газомотокомпресорів, а також в моторних мастилах і паливах. Він має високу антиоксидантну активність та термостабільність. У своєму складі Борін містить фрагменти просторово-екранованого фенолу, амінометилфенолу або бензоксазину. При цьому амінометилфенольний фрагмент є досить сильною основою, здатною зв'язувати сполуки кислотного характеру, а також утворювати комплекси з іонами перехідних металів, що досить важливо у випадку їх використання як добавок (присадок) у паливно-мастильних матеріалах.

За фізико-хімічними характеристиками, Борін – в'язка рідина коричневого кольору. Його висока антиокиснювальна активність обумовлена не тільки термічною стабільністю і низькою летючістю, але й тим, що він здатний обривати окиснювальні ланцюги за двома типами механізмів. По-перше, це завдяки впливу фрагменту просторово-екранованого фенолу, який сприяє обриву окиснювальних ланцюгів за рахунок переводу активних пероксидних радикалів у стабільні феноксильні радикали. По-друге, це за рахунок дії амінофенольного фрагменту, який при високих температурах сприяє руйнуванню гідропероксидів і пероксидів.

Отже, досліджені антиоксиданти, не зважаючи на їх різну природу, по-перше, змінюють дисперсну структуру продукту (зокрема, нафти, нафтопродуктів тощо), а, по-друге, перешкоджають небажаним хімічним взаємодіям. Окрім того, безпечність використання розглянутих АО у процесах первинної нафтопереробки з точки зору їх впливу на кінцеві властивості нафтопродуктів та загалом – на екологічні показники виробничого процесу підтверджується їх широким застосуванням як стабілізаторів різноманітних палив, мастил, інших нафтопродуктів тощо.