

РАДИАЦИОННАЯ  
ХИМИЯ

УДК 665.734

РАДИОЛИЗ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

© 2019 г. Л. Ю. Джаббарова\*

Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана, Баку, AZ 1143 Азербайджан

\*E-mail: clala@mail.ru

Поступила в редакцию 11.04.2019 г.

После доработки 10.06.2019 г.

Принята к публикации 18.06.2019 г.

В качестве объекта исследования использовались образцы бензина АИ-92 и АИ-95 из нефтей Азербайджана. Лабораторные исследования проводились на гамма-источнике  $\text{Co}^{60}$  при мощности дозы  $P = 0.18 \text{ Гр/с}$  при комнатной температуре при различных поглощенных дозах  $D = 15\text{--}150 \text{ кГр}$ . Исследовалось воздействие ионизирующего излучения на структурно-групповой состав бензина в статических условиях по обычной методике до и после облучения. Результаты таких исследований позволяют оценить радиационную стойкость топлив, выяснить влияние облучения на общий состав топлив и возможные изменения качества топлив.

**Ключевые слова:** бензин, радиолиз, ИК-спектр, газы

**DOI:** 10.1134/S0023119319060044

ВВЕДЕНИЕ

Способность углеводородов топлива сохранять свой химический состав в условиях эксплуатации при различных температурах, радиационном излучении имеет важное практическое значение. При радиационном воздействии могут протекать процессы деструкции и поликонденсации углеводородных молекул. Течение процессов зависит от температуры и поглощенной дозы излучения. Исследовалось воздействие радиации на эксплуатационные характеристики бензина АИ-92 и АИ-95 в статических условиях по обычной методике до и после облучения. Влияние радиационного излучения на нефтяные топлива ранее были представлены в работах [1–7]. Целью данной работы является исследование влияние радиационного излучения на некоторые характеристики бензинов АИ-92 и АИ-95. Результаты таких исследований позволяют выяснить влияние облучения на общий состав топлив и возможные изменения качества топлив.

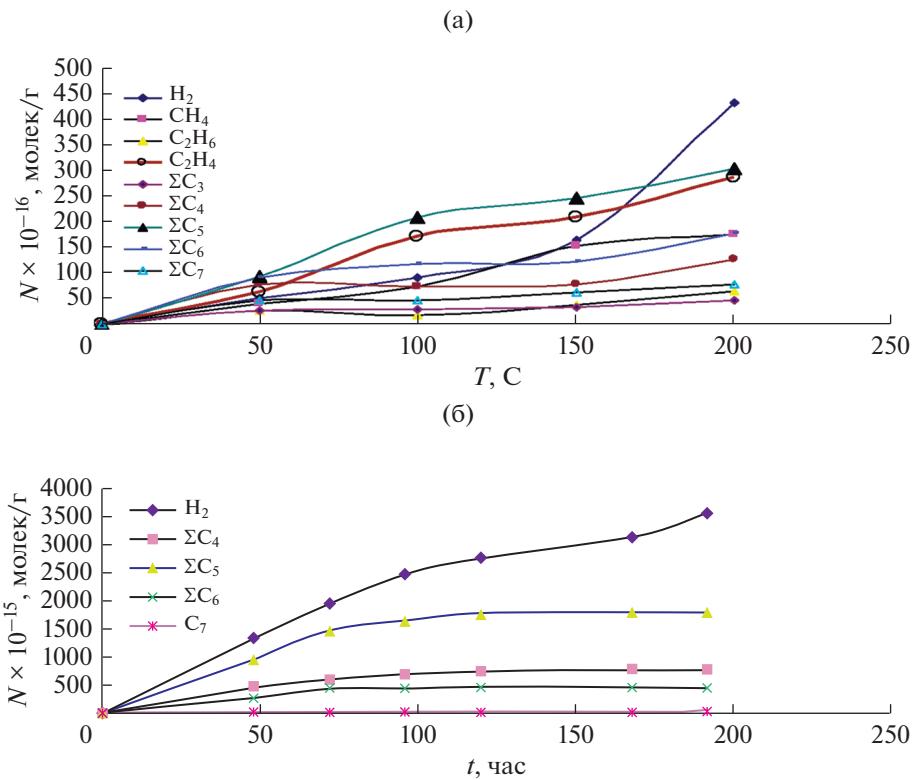
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Образцы бензина АИ-95 по 2.5 мл, помещенные в ампулы и запаянны в вакууме, облучали при комнатной температуре на гамма-источнике  $\text{Co}^{60}$  типа МРХ  $\gamma$ -30 при мощности дозы  $P = 0.18 \text{ Гр/с}$  при различных поглощенных дозах: в пределах 15–150 кГр в вакууме с целью прослеживания кинетики протекающих процессов. Также облучались образцы бензина АИ-92 по 100 мл в

колбах в пределах 15–150 кГр для исследования влияния поглощенной дозы на изменение состава и некоторые характеристики бензина. Плотность определяли пикнометрами по ГОСТ 3900-85. Вязкость определяли по ГОСТ 33-66 вискозиметрами типа ВПЖ-2 соответствующие ГОСТу 10028-81. Йодные числа определялись на спектрометре BRUKER MPA. ИК спектры поглощения исследованных образцов регистрировали на спектрометре VARIAN 640-IR (фирма VARIAN Inc., США) в диапазоне волновых чисел ( $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ ). Образцы снимали в виде пленок толщиной  $d = 1$ . Отнесение полос полученных спектров проводились, как описано в [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В статических условиях под действием  $\gamma$ -излучения в пределах поглощенных доз  $D = 15\text{--}155 \text{ кГр}$  исследованы закономерности образования газовых продуктов. Исследуя влияние температуры на радиолитические превращения углеводородов топлива, выделяются два типа реакций – низкотемпературные нецепные реакции и высокотемпературные цепные реакции. При низкотемпературном облучении и низких степенях конверсии углеводорода главной реакцией является дегидрогенизация. Конверсия зависит от суммарной поглощенной энергии и от мощности дозы. Радиационно-химический выход газов – характеристика радиационной стойкости органических соединений, являющихся основными компонентами топлив. В табл. 1 и 2 приведены радиационно-химические



**Рис. 1.** Кинетические кривые накопления газов при гамма-радиолизе бензина при разных температурах (а), а также при различных поглощенных дозах при комнатной температуре (б).

выходы газов бензина АИ-95 при различных температурах в пределах поглощенных доз 15–150 кГр.

Ниже на рис. 1а, б показаны кинетические кривые накопления газов при гамма-радиолизе бензина при разных температурах (а), а также при различных поглощенных дозах при комнатной температуре (б).

Структурирование физически проявляется в жидкостях в изменении вязкости и плотности. Плотность косвенно характеризует химические свойства топлива, фракционный состав и испаряемость. Были исследованы влияние поглощенной дозы излучения на изменение вязкости, плотности и йодных чисел бензинов АИ-92 по истечению различного интервала времени после об-

лучения. Ниже на рис. 2а, б приведены влияние гамма-излучения на плотность (а) и вязкость (б) бензина АИ-92 при различных поглощенных дозах сразу после облучения, через 2 и 4 мес. после облучения. Плотность исходного бензина АИ-92 0.725 г/см<sup>3</sup>.

Как видно из рис. 2а, б с увеличением поглощенной дозы плотность бензина АИ-92 увеличивается. Топлива высокой плотности способствуют увеличению скорости изнашивания деталей. Одной из важных характеристик топлива является вязкость. Если вязкость будет выше или ниже этих пределов, то работа топливоподающей аппаратуры нарушится, после чего нарушится смесеобразование и сгорание топлива. Вязкость изменяется тем сильнее, чем больше поглощенная доза излуче-

**Таблица 1.** Суммарные радиационно-химические выходы газов бензина АИ-95 при комнатной температуре в интервалах поглощенных доз 15–150 кГр,  $P = 0.18$  ГР/с

Бензин АИ-95	Газы								
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	ΣC <sub>3</sub>	ΣC <sub>4</sub>	ΣC <sub>5</sub>	ΣC <sub>6</sub>	ΣC <sub>7</sub>
$\Sigma G_{\text{газов}}$	0.446	0.0074	0.0040	0.0057	0.0053	0.132	0.322	0.091	0.006

**Таблица 2.** Радиационно-химические выходы газов бензина – АИ-95 (молек/100 эВ) при поглощенной дозе 0.64 кГр и различных температурах (50–200°C).  $P = 0.18$  Гр/с

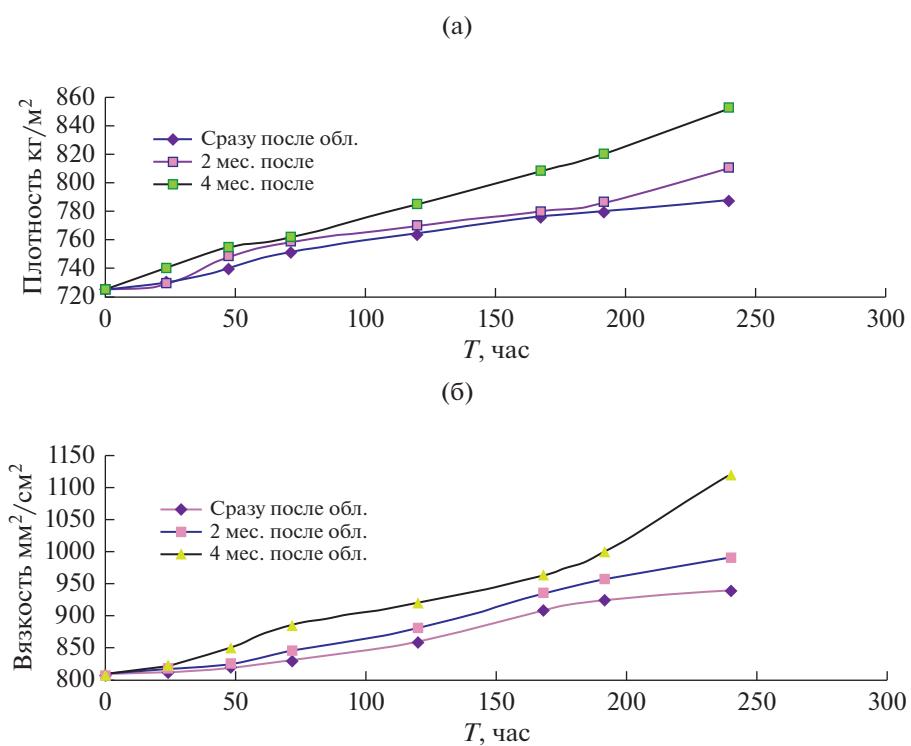
$T^{\circ}\text{C}$	Газы								
	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\Sigma\text{C}_3$	$\Sigma\text{C}_4$	$\Sigma\text{C}_5$	$\Sigma\text{C}_6$	$\Sigma\text{C}_7$
50	1.2719	0.9956	0.6472	1.5681	0.6720	1.9166	2.3397	2.2476	1.1499
100	2.2650	1.8170	0.4231	4.2314	0.7218	1.8170	5.2021	2.9122	1.1599
150	4.0571	3.8082	0.9458	5.1772	0.8463	1.9166	6.1231	3.0117	1.5681
200	10.752	4.3309	1.5930	7.0938	1.1450	3.1362	7.5667	4.4305	1.9415

ния. Превращения, вызываемые излучениями, происходят с различной степенью интенсивности в зависимости от химического строения и состава облучаемого вещества. Стабильность топлива определяется содержанием в них нестабильных продуктов, оцениваемых величиной йодного числа. Ниже на рис. 3 показаны изменение йодных чисел бензина АИ-92 при гамма-излучении.

Ниже представлены результаты ИК спектроскопических исследований образцов бензина АИ-92 до и после облучения при комнатной температуре и повторные ИК спектры этих же образцов бензина АИ-92 через два и четыре месяца после облучения. На рис. 4а–4ж приведены ИК-

спектры исходного бензина АИ-92 (а) и облученного бензина АИ-92 при комнатной температуре (б, в). ИК спектры облученного бензина АИ-92 через 2 месяца после облучения (г, д) и через 4 мес. после облучения (е, ж) при различных поглощенных дозах.

Характеристические полосы поглощения в области 1380–1370  $\text{cm}^{-1}$  – деформационные колебания  $-\text{CH}_3$ -групп, 1607  $\text{cm}^{-1}$  – валентные  $\text{C}=\text{C}$ -колебания ароматического кольца; 1465–1440, 2940–2915, 2975–2950  $\text{cm}^{-1}$  колебания связей  $\text{C}-\text{H}$  в алканах, 3015  $\text{cm}^{-1}$  валентные колебания связей



**Рис. 2.** Влияние гамма-излучения на плотность (а) и вязкость (б) бензина АИ-92 при различных поглощенных дозах сразу после облучения, через 2 и 4 мес. после облучения.

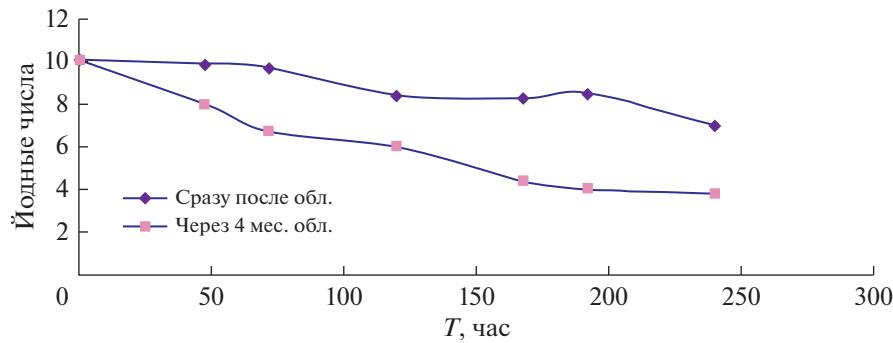


Рис. 3. Изменение йодных чисел бензина АИ-92 при гамма-излучении сразу после облучения и через 4 мес. после облучения.

С–Н в алкенах, 2880–2650  $\text{см}^{-1}$  полоса поглощения С=О в альдегидных группах.

Полосы поглощения в области 1465–1440, 2940–2915, 2975–2950  $\text{см}^{-1}$  соответствуют колебаниям колебания связей С–Н в алканах, 2880–2650  $\text{см}^{-1}$  полоса поглощения С=О в альдегидных группах, 3175–3070  $\text{см}^{-1}$  валентные колебания N–H-связей.

Внеплоскостные деформационные колебания С–Н-группы в области 1000–650  $\text{см}^{-1}$ . Плоскостные деформационные колебания С–Н-группы в области 1225–950, 2880–2650  $\text{см}^{-1}$  полоса поглощения С=О в альдегидных группах, 1380–1370  $\text{см}^{-1}$  деформационные колебания  $-\text{CH}_3$ -группы, 3095–3010  $\text{см}^{-1}$  валентные колебания в алкенах, 1607  $\text{см}^{-1}$  валентные колебания ароматического кольца, 1465–1440, 2975–2950  $\text{см}^{-1}$  колебания связей С–Н в алканах. А также приведены на рис. 4г–4ж повторные ИК спектры этих же облученных образцов бензина АИ-92 через два и четыре месяца после облучения.

Внеплоскостные деформационные колебания С–Н-группы в области 1000–650  $\text{см}^{-1}$ , 2975–2950  $\text{см}^{-1}$  колебания связей С–Н в алканах, 2940–2915, 1465–1440  $\text{см}^{-1}$  колебания связей С–Н в алканах, 1607  $\text{см}^{-1}$  валентные колебания ароматического кольца, 3015  $\text{см}^{-1}$  валентные колебания связей С–Н в алкенах, 1380–1370  $\text{см}^{-1}$  деформационные колебания  $-\text{CH}_3$ -группы, 2880–2650  $\text{см}^{-1}$  альдегидная группа С=O.

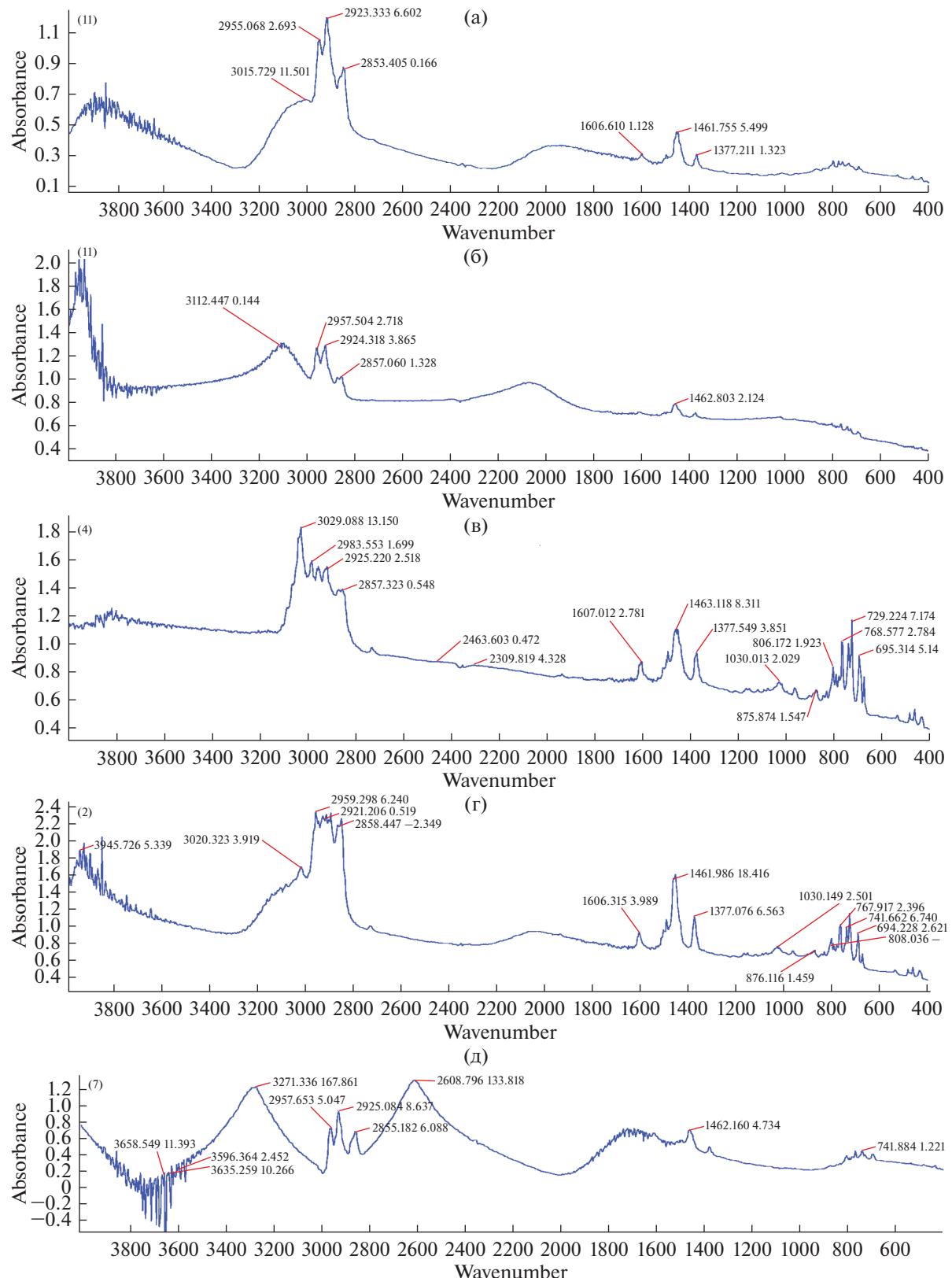
Внеплоскостные деформационные колебания С–Н-группы в области 1000–650  $\text{см}^{-1}$ , 2975–2950  $\text{см}^{-1}$  колебания связей С–Н в алканах, 1465–1440  $\text{см}^{-1}$  колебания в алканах, 1607  $\text{см}^{-1}$  валентные колебания ароматического кольца, 2880–2650  $\text{см}^{-1}$  полоса поглощения С=О в альдегидных

группах, 1380–1370  $\text{см}^{-1}$  деформационные колебания  $-\text{CH}_3$ -группах.

Внеплоскостные деформационные колебания С–Н-группы в области 1000–650  $\text{см}^{-1}$ , 1607  $\text{см}^{-1}$  валентные колебания ароматического кольца. 1465–1440, 2975–2950  $\text{см}^{-1}$  колебания связей С–Н в алканах, 2880–2650  $\text{см}^{-1}$  полоса поглощения С=О в альдегидных группах, 3200–3400  $\text{см}^{-1}$  валентные колебания NH-групп, 3300–2500  $\text{см}^{-1}$  соответствуют колебаниям гидроксильной группы и С–O-связей.

Внеплоскостные деформационные колебания С–Н-группы в области 1000–650  $\text{см}^{-1}$ . Характеристические полосы поглощения в области 1607  $\text{см}^{-1}$  валентные колебания ароматического кольца, 1380–1370  $\text{см}^{-1}$  деформационные колебания  $-\text{CH}_3$ -групп, 1465–1440  $\text{см}^{-1}$ , 2975–2950  $\text{см}^{-1}$  колебания связей С–Н в алканах, 2880–2650  $\text{см}^{-1}$  полоса поглощения С=О в альдегидных группах, 3220–3180  $\text{см}^{-1}$  валентные колебания N–H-групп.

В ИК спектрах исходного бензина АИ-92 наблюдаются 1380–1370  $\text{см}^{-1}$  деформационные колебания  $-\text{CH}_3$ -групп, 1607  $\text{см}^{-1}$  валентные колебания ароматического кольца. Характеристические полосы поглощения в области 1465–1440, 2940–2915, (2975–2950)  $\text{см}^{-1}$  – колебания связей С–Н в алканах, 3015  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания связей С–Н в алкенах, 2880–2650  $\text{см}^{-1}$  полоса поглощения С=О в альдегидных группах. Сразу после облучения 120 ч наблюдаются увеличение полосы поглощения 1462, 2975–2950  $\text{см}^{-1}$  колебания связей С–Н в алканах, а через два месяца после облучения при поглощенной дозе 120 ч интенсивность полосы поглощения увеличивается в 2 раза, а также образуются 3020–3070  $\text{см}^{-1}$  пиридины и хинолины. При поглощенной дозе 120 ч



**Рис. 4.** ИК-спектры исходного бензина АИ-92 (а) и облученного бензина АИ-92 при комнатной температуре – (б, в). ИК спектры облученного бензина АИ-92 через 2 и через 4 мес. после облучения при различных поглощенных дозах.

2880–2650 см<sup>-1</sup> полоса поглощения С=О в альдегидных группах также увеличивается в 2 раза через два месяца после облучения. В ИК спектрах наблюдаются значительное увеличение 3096–3010 см<sup>-1</sup> валентных колебаний в алкенах, 1607 см<sup>-1</sup> валентные колебания ароматического кольца также увеличиваются в несколько раз с увеличением поглощенной дозы и срока хранения. Появляются после облучения 3175–3070 см<sup>-1</sup> валентные колебания N—H-связей. Увеличиваются полоса поглощения валентных колебаний 3224 см<sup>-1</sup>—OH-групп и межмолекулярные H-связи в димерах и полимерах почти в 2 раза с увеличением поглощенной дозы до 240 ч, 2975–2950 см<sup>-1</sup> интенсивность колебаний связей C—H в алканах увеличились в два раза при поглощенной дозе 120 ч после 2 месяцев облучения, а через 4 мес. при поглощенной дозе 240 ч после облучения интенсивность полос увеличились в 8 раз по сравнению с исходным бензином.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расширяется применение полимеров, смазок, топлив в таких условиях эксплуатации, когда они подвергаются воздействию ионизирующих излучений, в условиях работы атомных реакторов, ускорителей, в условиях космического пространства. В результате воздействия ускоренных электронов образуются ионы, электроны, возбужденные молекулы. Взаимодействие этих частиц приводит к образованию радикалов, которые в результате рекомбинации по цепному механизму образуют продукты радиолиза [9]. Способность компонентов топлива сохранять свой химический состав в условиях высокой температуры, радиационного излучения имеет важное практическое значение. Ненасыщенные углеводороды во многих случаях также являются высокооктановыми компонентами бензина. Олефины термически нестабильны и могут привести к образованию смол и отложений во впускной системе двигателя. Одним из важных характеристик топлива является вязкость. Если вязкость будет выше допустимых пределов, то работа топливоподающей аппаратуры нарушится, после чего нарушится смесеобразование и сгорание топлива. Плотность косвенно характеризует химические свойства топлива, фракционный состав и испаряемость. Топлива высокой плотности, попадая на днище поршня и зеркало цилиндра, способствуют увеличению скорости изнашивания деталей, в результате этого при температуре окружающего воздуха эксплуатационные свойства бензина ухудшаются. Йодное число — показатель наличия в топливах непредельных углеводородов, обуславливающих химическую нестойкость этих продуктов. Их испарение в атмосферу способствуют образованию озона, а продукты горения образуют токсичные диены. В

топливах, содержащих большое количество непредельных углеводородов, в процессе хранения увеличивается коксуемость и ухудшается цвет. Путем изменения углеводородного состава нефтепродуктов за счет изменений состава или введения присадок, можно подобрать такой состав топлив, который будет лучше противостоять действию радиоактивного облучения. К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных изучению действия ионизирующих излучений на различные углеводороды, минеральные и синтетические масла и смазки [10–13], что позволило установить общие закономерности радиолиза органических материалов.

## ВЫВОДЫ

В условиях наших экспериментов при облучении на гамма-источнике Co<sup>60</sup> при мощности дозы  $P = 0.18$  Гр/с в пределах поглощенных доз от 15–154 кГр йодные числа бензина уменьшаются. Вязкость и плотность изменяются тем сильнее, чем больше поглощенная доза излучения. Увеличение вязкости бензина при радиационном излучении может снизить скорость расхода горючего, приводя к недостаточной подаче топлива, а увеличение плотности влияет на характеристики выхлопных газов. При хранении таких топлив значительно увеличивается содержание в них фактических смол и образуется осадок. Под влиянием облучения, высокой температуры, кислорода воздуха, непредельные углеводороды быстро окисляются и полимеризуются. Это приводит к ухудшению эксплуатационных свойств топлив. При радиационном воздействии на топлива могут протекать как процессы поликонденсации, так и деструкции углеводородов. Течение процессов зависит от температуры и поглощенной дозы излучения. Процессы, возникшие в связи с радиолизом, могут еще долго развиваться после прекращения облучения, что приводит к изменению состава топлива.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jabbarova L., Mustafayev I. // J. of Applied Spectroscopy. Springer New York. NY 10013. USA. 2018. 85(4). P. 686.
2. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И., Меликова С.З. // Междун. журн. Прикл. и фунд. иссл. НИЦ “Академия естествознания”. 2017. № 7. Ч. 2. С. 239.
3. Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I. // J. Energy, Environ. Chem. Eng. USA. 2017. 2. № 4. P. 41.
4. Мустафаев И.И., Джаббарова Л.Ю., Гулиева Н.Г., Рзаев Р.С., Алиева С.Ф. // ХВЭ, 2014. 48. № 5. Р. 315.
5. Jabbarova L., Mustafayev I. // J. Energy, Environ. & Chem. Eng . USA. 2017. V. 2. № 4. P. 62.
6. Мустафаев И.И., Джаббарова Л.Ю., Набизаде З.О., Ибадов Н.Э., Ахмедбекова С.Ф. // ХВЭ. 2013. 47. № 6. С. 449.

7. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И. // Ж. Прикл. Спектр. 2018. Т. 85. № 4. С. 634.
8. Наканиси К. // Инфракрасные спектры и строение органических соединений, пер. с англ., Москва, Мир 1985. 210 с.
9. Радиационная стойкость органических материалов // Справочник, под ред. Милинчук В.К., Тупикова В.И. М.: Энергоатомиздат, 1986. 272 с.
10. Ибадов Н.А., Сулейманов Б.А., Гурбанов М.А., Абдуллаев Э.Т., Аббасова Д.Р. // Межд. науч. журнал “Альтернативная Энергетика и Экология” Изд.: Научно-техн. центр “ТАТА” 2009. № 5. 73. С. 22.
11. Пономарев А.В., Першуков В.А., Смирнов В.П. // Ядерная Физика и Инжиниринг. МАИК “Наука/Интерпериодика” М. 2014. Т. 5. № 11. С. 1001.
12. Ponomarev A.V., Holodkova E.M., Ershov B.G. // Radiation Physics and Chemistry. 2012. V. 81. Is. 9. P. 1440.
13. Пономарев А.В., Цивадзе А.Ю. // Доклады Академии наук, 2006. Т. 411. № 5. С. 652.