

УДК 665.753.4

Раскулова Татьяна Валентиновна,

д.х.н., доцент, заведующая кафедрой «Химическая технология топлива»,  
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет», e-mail:  
raskulova@list.ru

Гоненко Николай Павлович,

аспирант кафедры органической химии и пищевой технологии,  
ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет»,  
e-mail: kolya.gonenko@yandex.ru, тел.: 89149076423

## РАЗРАБОТКА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРИСАДОК К ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВАМ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Raskulova T.V., Gonenko N.P.

### DEVELOPMENT OF BIFUNCTIONAL ADDITIVES TO DIESEL FUELS ON THE BASIS OF PETROCHEMICAL PRODUCTS

**Аннотация.** На основе продуктов сополимеризации стирола, низкомолекулярного полиэтилена и крупнотоннажного отхода нефтехимии – кубового остатка ректификации бутиловых спиртов – разработана бифункциональная присадка к дизельным топливам, обладающая депрессорными и противозносными свойствами. Предельная температура фильтруемости дизельных топлив с разработанной присадкой достигала минус 32 °С, скорректированный диаметр пятна износа – 438 мкм.

**Ключевые слова:** стирол, низкомолекулярный полиэтилен, кубовый остаток ректификации бутиловых спиртов, депрессорные и смазывающие свойства.

**Annotation.** Based on the copolymerization products of styrene, low molecular weight polyethylene and large-scale petrochemical waste - bottoms distillation of butyl alcohols, a bifunctional additive for diesel fuels with depressant and lubricating properties has been developed. The maximum filterability temperature of diesel fuels with the developed additive was up to minus 32 °C, the adjusted diameter of the wear spot was 438 μm.

**Keywords:** styrene, low molecular weight polyethylene, butanol distillation residues, depressor and lubricating properties.

Современная техника предъявляет очень высокие требования к качеству масел и топливных видов продукции, в том числе дизельных топлив (ДТ). Для улучшения эксплуатационных характеристик ДТ широко применяются специальные добавки к ним – присадки. В настоящее время практически все товарные масла и ДТ выпускаются с присадками.

Присадки, введенные в ДТ и масла, должны в них хорошо растворяться, не выпадать в виде осадка при колебаниях температуры, не вымываться и не ухудшать прочих эксплуатационных свойств. Выбор присадки зависит от многих факторов: типа ДТ, условий его использования, степени очистки, а также от того, какие свойства необходимо улучшить для обеспечения нормальной работы двигателя.

Присадки к маслам и ДТ подразделяются на следующие основные группы:

- вязкостные (загущающие), корректирующие вязкость ДТ и индекс вязкости масел;
- антикоррозионные, уменьшающие коррозионное действие масел и ДТ, и защищающие металлические детали от коррозии;
- смазывающие, улучшающие смазывающую способность масел;
- антифрикционные, для снижения сил трения;
- антиокислительные (ингибиторы), повышающие устойчивость масел против окисления кислородом воздуха при высокой температуре;
- моющие, уменьшающие отложения нагаров и лаков на деталях двигателей и повышающие диспергирующие свойства масел;
- промоторы воспламенения, регулирующие цетановое число;
- депрессорные, модифицирующие низкотемпературные свойства [1].

Для ДТ, вырабатываемых на территории РФ, одним из важнейших показателей качества являются низкотемпературные свойства, для улучшения которых используют депрессорные присадки. Наиболее современными коммерческими присадками данного типа являются сополимеры этилена и винилацетата, этилена, пропилена и высших олефинов, полиакрилаты [2].

До 2005 года в РФ существовал единственный государственный стандарт на дизельное топливо – ГОСТ 305-82 [3], в соответствии с которым изготавливалось три марки ДТ: арктическое, зимнее и летнее.

В связи с принятыми государственными обязательствами по снижению экологической нагрузки от выхлопных газов, а также необходимостью соответствовать требованиям европейских заказчиков при экспортных отгрузках был разработан новый стандарт, регламентирующий качество ДТ: ГОСТ Р 52368-2005 [4], который дублирует все требования европейского стандарта EN 590:2004. Одним из основных показателей качества ДТ, в соответствии с данным стандартом, является содержание в нем серы. Так, согласно Техническому регламенту Таможенного союза (ТР ТС 013/2011 от 18.10.2001 г. № 826), в ДТ, соответствующем нормам стандарта EURO 5, действующего на территории РФ с 01.01.2016 г., содержание серы не должно превышать 10 ppm (0,001 % масс.).

В ходе производства ДТ с пониженным содержанием серы предприятия нефтеперерабатывающего профиля столкнулись со следующей проблемой: удаление соединений серы из состава ДТ приводит к значительному снижению их смазывающих свойств, что корректируется внесением соответствующих присадок. В основном, в качестве противоизносных (смазывающих) присадок используют [5]:

- высшие карбоновые кислоты (чаще всего, в виде смеси соединений состава  $C_8-C_{30}$ );
- их сложные эфиры в смеси с исходными компонентами для их синтеза – спиртами и кислотами;
- азотсодержащие соединения – амины либо амиды высших жирных кислот.

Добиться того, чтобы одно соединение, представляющее собой сложную молекулярную структуру с набором различных функциональных групп, в достаточной степени улучшало все свойства масел, практически

неосуществимо; поэтому чаще всего прибегают к сочетанию ряда соединений различных типов и назначений. Такие присадки называют комплексными (многокомпонентными). Они содержат два, три и более компонента, обеспечивающих те или иные функциональные свойства ДТ и масел.

Известно значительное количество коммерческих присадок к маслам и дизельным топливам, однако большинство из них характеризуется высокой стоимостью. В связи с этим, а также политикой импортозамещения, проводимой в Российской Федерации с 2015 года, разработка новых отечественных присадок к маслам и топливам является актуальной задачей.

Цель данной работы – синтез и исследование депрессорных и противоизносных свойств бифункциональных присадок к ДТ на основе побочных продуктов нефтехимических производств.

В качестве исходных компонентов для синтеза присадок использовали высокомолекулярные компоненты, полученные на базе товарных и побочных продуктов АО «АНХК» и АО «АЗП»: стирола (Ст), низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ), кубового остатка ректификации бутиловых спиртов (КОРБС).

Для проведения исследований применяли стирол-ректификат производства АО «АЗП» с чистотой 99,8 % масс., низкомолекулярный полиэтилен (побочный продукт производства ПВД АО «АЗП») с  $t_{\text{плавл}} = 15-45$  °С, КОРБС с фракционным составом  $t_{\text{кип}} = 120 - 330$  °С.

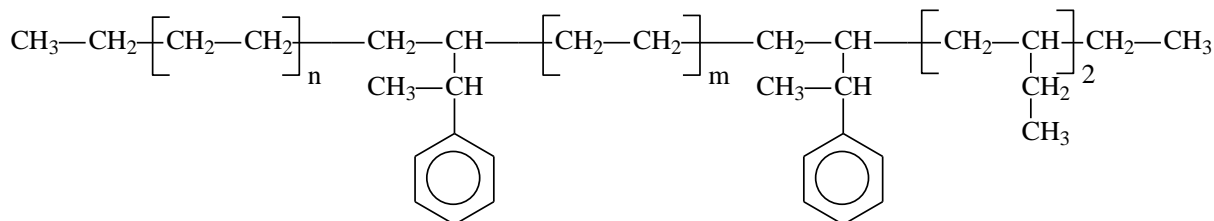
Радикальную сополимеризацию Ст и НМПЭ проводили в растворе толуола при температуре 80 °С в течение 2 часов. В качестве инициатора использовали перекись бензоила в количестве 1 % от массы мономеров. По окончании синтеза реакционную массу охлаждали и переосаждали в изопропанол. Полученный сополимер высушивали в вакуумном шкафу до постоянного веса. Факт протекания сополимеризации подтверждали данными турбидиметрического титрования (фотоэлектроколориметр «ПЭ-5400В», длина волны 750 нм, 25 °С). Полученные продукты идентифицировали по данным элементного анализа (содержание С, Н), строение сополимеров устанавливали на основании данных ИК-спектроскопии (спектрофотометр «ФСМ 2211»).

Для получения бифункциональной

присадки раствор сополимера в толуоле смешивали с КОРБС в определенных соотношениях.

Для определения низкотемпературных свойств ДТ с присадкой готовили раствор сополимера в дизельном топливе. Концентрация сополимера составляла 0,1; 0,5; 1 %, что соответствует количеству депрессорных присадок, используемых для промышленных топлив.

Определение температуры застывания топлив и предельной температуры фильт-



Для характеристики низкотемпературных свойств полученных сополимеров Ст-НМПЭ были проведены экспериментальные исследования температуры застывания ( $T_3$ ) и предельной температуры фильтруемости (ПТФ) образцов летнего и зимнего ДТ с добавками сополимеров. Для проведения исследований навеску сополимера растворяли в испытуемом ДТ. Концентрация полученных растворов сополимеров составляла 0,03, 0,05 и 0,1 % от массы топлива, что соответствует концентрации коммерческих присадок, применяемых на НПЗ.

Таблица 1 – Низкотемпературные характеристики летнего ДТ в присутствии сополимеров Ст и НМПЭ

Наименование образца	ПТФ, °С	Δ ПТФ, °С	$T_3$ , °С	Δ $T_3$ , °С
ДТ	5,4	–	-3,2	–
НМПЭ 95 % масс.	-0,1	5,5	-11,3	8,1
НМПЭ 75 % масс.	-12,9	18,3	-29,7	26,5
НМПЭ 50 % масс.	-15,3	20,7	-32,5	29,3
НМПЭ 25 % масс.	-15,3	20,7	-33,7	30,5

Как показывают полученные экспериментальные данные (таблицы 1, 2), полученные присадки обладают приемистостью как к летним, так и к зимним ДТ. Использование в качестве присадки сополимеров Ст и НМПЭ в количестве 0,1 % масс. позволяет снизить

температуры застывания летнего ДТ на 30,5 °С (до минус 34 °С). При этом ПТФ ДТ составила минус 15,3 °С, то есть снизилась на 21 °С.

Смазывающую способность ДТ с присадкой оценивали по скорректированному диаметру пятна износа [8] в лаборатории ИЦ-УКК АО «АНХК». Исходя из аналитических данных, для полученных сополимеров Ст и НМПЭ можно предложить следующую структуру:

температуры застывания зимнего ДТ снижало до 17,6 °С. Наименьшая  $T_3$  зимнего ДТ наблюдалась при использовании в качестве присадки сополимера, содержащего 50 % масс. НМПЭ, и составила минус 42,4 °С. Значение ПТФ при этом достигали минус 28 °С.

Для образца зимнего ДТ снижение  $T_3$  составило до 17,6 °С. Наименьшая  $T_3$  зимнего ДТ наблюдалась при использовании в качестве присадки сополимера, содержащего 50 % масс. НМПЭ, и составила минус 42,4 °С. Значение ПТФ при этом достигали минус 28 °С.

Таблица 2 – Низкотемпературные характеристики зимнего ДТ в присутствии сополимеров Ст и НМПЭ

Наименование образца	ПТФ, °С	Δ ПТФ, °С	$T_3$ , °С	Δ $T_3$ , °С
ДТ	-14,4	–	-24,8	–
НМПЭ 95 % масс.	-24,8	10,4	-35,2	10,4
НМПЭ 75 % масс.	-26,3	11,9	-39,4	14,6
НМПЭ 50 % масс.	-28,1	13,7	-42,4	17,6
НМПЭ 25 % масс.	-31,8	17,4	-41,3	16,5

Таким образом, применение предложенной присадки позволит на базе летнего ДТ класса А изготавливать межсезонное топливо класса Е (таблица 3).

Образцы используемого зимнего дизельного топлива согласно ГОСТ можно классифицировать как межсезонное топлива класса Е. На его основе с использованием

присадки можно вырабатывать зимнее ДТ класса 2 (таблица 3).

В настоящее время имеются патенты и научные публикации, свидетельствующие об

улучшении смазывающих свойств ДТ в присутствии кислородсодержащих соединений: спиртов, сложных эфиров, производных карбоновых кислот [9].

Таблица 3 – Дизельные топлива ЕВРО (технические условия)

Требования к летнему (А,В,С,Д) и межсезонному (Е,Ф)						
Наименование показателя	Значение показателя для сорта					
	А	В	С	Д	Е	Ф
ПТФ, °С	5	0	-5	-10	-15	-20
Требования к зимнему (класс 0,1,2,3,) арктическому (4) топливу						
Наименование показателя	Класс 0	Класс 1	Класс 2	Класс 3	Класс 4	
ПТФ, °С	-20	-26	-32	-38	-44	

На площадке Производства нефтехимии АО «АНХК» имеется установка по производству бутиловых спиртов методом оксосинтеза, одним из побочных продуктов которой является так называемый кубовый остаток ректификации бутиловых спиртов (КОРБС). Средний состав КОРБС приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Средний состав КОРБС

Наименование компонента	Содержание, % масс.
Эфиры масляных кислот	20,4
Эфиры бутиловых спиртов	8,2
Разветвленные спирты C <sub>8</sub>	45,7
Высококипящие углеводороды	15,4
Бутиловые спирты	7,8
Прочие соединения	2,5

Имеются примеры разработки на основе КОРБС бифункциональных присадок, обладающих смазывающими и депрессорными свойствами [10]. При этом в качестве депрессорного компонента применяют НМПЭ. Недостатком данных присадок является их небольшой депрессорный и низкий смазывающий эффект.

Нами была сформирована присадка на основе КОРБС и сополимеров Ст-НМПЭ различного состава (таблица 5).

Присадку на основе сополимера и КОРБС вводили в дизельное топливо путём смешения. В дизельное топливо объёмом 50 мл добавляли 0,25 г сополимера и 0,25 г КОРБС.

Наличие КОРБС в составе присадки практически не влияет на ее депрессорные свойства. При добавлении данной комплексной присадки к летнему ДТ наблюдалось снижение ПТФ до температуры минус

15,2 °С, что аналогично депрессии ПТФ для этого же образца ДТ без КОРБС. Подобная зависимость обнаружена и для Т<sub>3</sub>. Максимальное значение Т<sub>3</sub> с комплексной присадкой составило минус 33,7 °С. При этом, в целом, с увеличением в составе сополимера содержания стирола низкотемпературные свойства топлива улучшаются (таблица 5).

Таблица 5 – Влияние состава сополимера Ст-НМПЭ в бифункциональной присадке\* на низкотемпературные свойства зимнего ДТ

Наименование образца	ПТФ, °С	Δ ПТФ, °С	Т <sub>3</sub> , °С	Δ Т <sub>3</sub> , °С
ДТ	5,4	–	-3,2	–
НМПЭ 95% масс.	-0,1	5,5	-11,1	7,9
НМПЭ 75% масс.	-12,9	18,3	-29,7	26,5
НМПЭ 50% масс.	-15,2	20,6	-32,6	29,4
НМПЭ 25% масс.	-15,2	20,6	-33,7	30,5

\* – соотношение сополимера и КОРБС в присадке составляло 50 : 50 % масс.

Было исследовано влияние состава комплексной присадки на низкотемпературные свойства топлив (таблица 6). Наименьшие значения низкотемпературных параметров ДТ обеспечивает присадка, содержащая 50 % масс. КОРБС и 50 % масс. сополимера. Для образцов зимнего ДТ с данной присадкой достигнуты значения ПТФ до минус 11,2 °С, температуры застывания – до минус 29 °С.

Резкое изменение предельной температуры фильтруемости и температуры замерзания в соотношении 50:50 говорит о наличии синергетического эффекта для компонентов

присадки.

Таблица 6 – Влияние соотношения исходных компонентов в бифункциональной присадке на низкотемпературные свойства ДТ

Соотношение сополимер : КОРБС, % масс.	ПТФ, °С	T <sub>з</sub> , °С
ДТ	6,4	-3,4
95 : 5	1,2	-8,6
50 : 50	-11,2	-29,0
5 : 95	2,0	-10,2

Также было изучено влияние количества бифункциональной присадки на ее эффективность. Как показывают данные таблицы 7, оптимальное содержание присадки в летнем ДТ должно составлять 0,5 % масс.

Таблица 7 – Влияние содержания бифункциональной присадки на низкотемпературные свойства летнего ДТ

Содержание присадки в топливе, % масс.	ПТФ, °С	T <sub>з</sub> , °С
ДТ	6,4	-3,4
0,1	2,1	-10,4
0,5	-11,0	-30,0
1,0	-11,2	-29,0

Увеличение содержания присадки более 0,5 % масс. нецелесообразно, так как не приводит к значительному изменению низкотемпературных параметров ДТ.

Использование разработанной нами присадки позволит на базе летнего ДТ класса А изготавливать межсезонное топливо класса

Е. Образцы используемого зимнего дизельного топлива согласно ГОСТ можно классифицировать как межсезонное топлива класса Е. На его основе с использованием присадки можно вырабатывать зимнее ДТ класса 2.

Согласно вышеприведенным данным на основе КОРБС возможно разработать присадку, улучшающую смазывающие свойства ДТ. Для предложенной нами присадки была исследована смазывающая способность по отношению к гидроочищенному ДТ.

Определение смазывающей способности проводили согласно ГОСТ Р ИСО 12156-1-2006 [8] с использованием оборудования ИЦ-УКК АО «АНХК». При этом скорректированный диаметр пятна износа (СДПИ) для дизельных топлив класса евро должен составлять не более 460 мкм. Для исходного гидроочищенного топлива этот параметр составил 580 мкм. При использовании разработанной присадки СДПИ этого же образца топлива составил 430 мкм, что соответствует требованиям ГОСТа.

Таким образом, в результате проведенных исследований получена комплексная присадка к дизельным топливам, улучшающая низкотемпературные и смазывающие свойства ДТ.

С учетом использования для создания присадки побочных продуктов производства ПВД и бутиловых спиртов, она должна отличаться низкой стоимостью и может конкурировать с коммерческими присадками, применяемыми на производстве.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. М.: Химия. – 1978. – 312 с.
- Прохорченко И.М., Демина А.А., Раскулова Т.В. Получение депрессорных присадок к топливам на основе высокомолекулярных соединений // Сборник научных трудов АГТА. – 2014. – С.162-168.
- ГОСТ 305-82. Топливо дизельное. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003.
- ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2009) Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2009.
- Гришин Д.Ф., Симанская К.Ю. Противоизносные и антиокислительные присад-

- ки к дизельным топливам с улучшенными экологическими характеристиками // Экология и промышленность России. – 2016. – Т. 20. – № 11. – С. 32-38.
- ГОСТ 22254-92 Топливо дизельное. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре. М.: Издательство стандартов, 1992.
- ГОСТ 5066-2018. Топлива моторные. Методы определения температур помутнения, начала кристаллизации и замерзания. М.: Стандартинформ, 2018.
- ГОСТ Р ИСО 12156-1-2006 Топливо дизельное. Определение смазывающей способности на аппарате HFRR. Часть 1. Метод испытаний. М.: Стандартинформ, 2006.