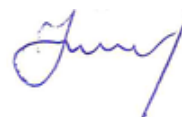


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

На правах рукописи



Нелькенбаум Константин Савельевич

**ПОЛУЧЕНИЕ НА ОСНОВЕ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА
ПРИСАДОК, УЛУЧШАЮЩИХ СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ**

2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент

Баулин Олег Александрович

Уфа – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПРИСАДОК К ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВАМ.....	10
1.1 Производство дизельного топлива и проблемы его применения.....	10
1.2 Смазывающие присадки к дизельным топливам.....	14
1.3 Окисление и стабилизация топлив.....	26
1.4 Температура застывания дизельных топлив и пути ее повышения.....	29
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1	37
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, РЕАГЕНТЫ, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ.....	38
2.1 Объекты исследований, вспомогательные вещества и реагенты.....	38
2.2 Методика получения присадки в лабораторных условиях.....	42
2.3 Методики аналитического контроля.....	44
2.3.1 Определение состава жирных кислот таллового масла и сложных эфиров методом газожидкостной хроматографии	44
2.3.2 Определение состава сложных эфиров ИК-спектрометрическим методом	44
2.3.3 Определение состава сложных эфиров золь-кетала методом ЯМР	44
2.3.4 Определение сложных эфиров золь-кетала методом ХМС.....	45
2.3.5 Определение кислотного и аминного числа.....	45
2.3.6 Определение смазывающей способности.....	48
2.3.7 Определение окислительной стабильности дизельного топлива.....	49
2.3.8 Определение седиментационной устойчивости дизельного топлива.....	50
2.3.9 Стандартные методы исследований дизельного топлива и сложных эфиров.....	51

ГЛАВА 3 ПОЛУЧЕНИЕ НА ОСНОВЕ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА ПРИСАДОК К ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВАМ.....	52
3.1 Получение компонентов присадок на базе кислот таллового масла сложных эфиров, их строение и свойства.....	52
3.2 Добавление сложных эфиров к дизельным топливам и оценка смазывающей способности полученных композиций.....	64
3.3 Оценка окислительной способности дизельных топлив, содержащих смазывающую добавку, и пути повышения антиокислительной стабильности.....	67
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3.....	87
ГЛАВА 4 ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРИСАДОК К ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВАМ НА ОСНОВЕ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА.....	89
4.1 Разработка технологической схемы опытно-промышленной установки получения присадки «Ялан» к дизельным топливам	89
4.2 Расчет себестоимости продукции.....	99
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4.....	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	102
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	103
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	104
ПРИЛОЖЕНИЕ А (справочное).....	119
ПРИЛОЖЕНИЕ Б (справочное).....	120
ПРИЛОЖЕНИЕ В (справочное).....	121

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Острая потребность в присадках и добавках к дизельному топливу (далее – ДТ), повышающих его эксплуатационные характеристики, связана с резким сокращением их поставок из-за рубежа. Этим определяется важность и актуальность разработки отечественных, дешевых и доступных, реагентов и композиций, способных при введении в ДТ обеспечить его эксплуатационные характеристики в соответствии с требованиями современных стандартов.

Стандарты предусматривают усиление экологических требований к дизельному топливу. Например, цетановое число дизтоплива должно составлять минимум 51 единицу, содержание серы ограничено следующими значениями: 10 ppm. Также установлены ограничения на долю полициклических ароматических углеводородов – не больше 8% по массе.

Помимо этого, вводятся такие дополнительные критерии оценки качества топлива, как: предельная температура фильтрации и скорректированный диаметр пятна износа. Удаление серы происходит во время процесса гидроочистки, вместе с ней удаляются полиароматические соединения, что приводит к ухудшению его смазывающей способности.

Основным общепринятым решением проблемы является использование смазывающих присадок, компенсирующих понижение смазывающей способности в ДТ с низким содержанием серы. В качестве смазывающих присадок используют жирные кислоты (C_{16} - C_{22}) и их сложные эфиры.

Смазывающие присадки представляют собой поверхностно-активные вещества, способные к образованию на поверхности металла тонкого адсорбционного разделительного слоя. Адсорбционный слой способен изменять характеристики поверхностей путем изменения межмолекулярного взаимодействия между двумя контактирующими металлами, что способствует существенному уменьшению силы трения между ними. Как правило,

смазывающие присадки имеют небольшую полярную группу, которая прикрепляется к поверхности металла и достаточно длинную неполярную углеводородную группу. Поскольку эти соединения содержат кислород, введение их в ДТ ухудшает его антиокислительную стабильность

Соответственно, актуальность исследования определяется необходимостью повышения смазывающей способности ДТ и улучшения его антиокислительной стабильности.

Степень разработанности темы

Отечественные специалисты во второй половине XX века (Т.М. Митусова, З.А. Саблина, Т.П. Вишнякова, О.П. Лыков, Б.А. Энглин, В.В. Сашевский и др.) внесли значительный вклад в разработку и улучшение технологий создания присадок для повышения качества дизельного топлива. В их исследованиях были приведены сведения об использовании синтетических жирных кислот (СЖК) фракции C_{10} - C_{20} , представлявших собой смеси карбоновых кислот различной структуры, в качестве смазывающих присадок.

Сегодня в работах таких ученых, как: В.М. Капустин, Б.П. Тонконогов, А.Ф. Ахметов, М.Н. Рахимов, Н.К. Кондрашева, А.М. Данилов и др. – представлены результаты использования в качестве смазывающих присадок к топливам для дизельных двигателей ненасыщенных жирных кислот C_{18} и их эфиров.

Однако стоит отметить, что в их исследованиях мало внимания уделено обоснованию выбора эфиров жирных кислот растительного происхождения в качестве смазывающих добавок для дизельных топлив, а также изучению их влияния на эксплуатационные характеристики этих топлив. Также отсутствуют сведения о методах повышения антиокислительной стабильности дизельных топлив, содержащих сложные эфиры.

Соответствие паспорту научной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту

специальности 2.6.12. – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ», пункты:

п.8 «Разработка новых процессов переработки органических и минеральных веществ твердых горючих ископаемых с целью получения продуктов топливного и нетопливного назначения».

п.11 «Научные основы и закономерности физико-химической технологии и синтеза специальных продуктов. Новые технологии производства специальных продуктов».

Целью работы является улучшение смазывающей способности и антиокислительной стабильности дизельных топлив присадками на основе кислот таллового масла.

Для достижения этой цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Разработка способов получения сложных эфиров жирных кислот таллового масла (ЖКТМ) и исследование их состава и физико-химических свойств.
2. Исследование влияния полученных сложных эфиров на скорректированный диаметр пятна износа (СДПИ) дизельных топлив.
3. Разработка способа получения гетероциклических амидов.
4. Исследование влияния полученного гетероциклического амида на скорректированный диаметр пятна износа (СДПИ) дизельных топлив.
5. Разработка технологической схемы производства смазывающей присадки на основе кислот таллового масла.

Научная новизна работы

1. Предложен способ получения сложных эфиров жирных кислот таллового масла (с предварительным удалением смоляных кислот (ЖКТМ)) и спирта - этиленгликоля или пентаэритрита, при массовом соотношении «ЖКТМ:спирт» - «1:0,2» и «1:0,4», соответственно, в присутствии катализатора концентрированной серной кислоты в количестве 2% масс., а также «Метиловый эфир жирных кислот таллового масла : Фракция

диоксановых спиртов» - «1:0,3» при введении катализатора гидроксида калия в количестве 1% масс. в условиях реакции температуре 140-170 °С, времени 150-170 мин. и остаточном давлении 0,6 - 0,8 атм.

2. Установлена эффективная концентрация (0,5-1,5% масс.) полученных сложных эфиров жирных кислот таллового масла и этиленгликоля, пентаэритрита и фракции диоксановых спиртов в качестве смазывающей присадки к глубокоочищенным дизельным топливам.

3. Выявлено, что введение в состав сложных эфиров гетероциклических амидов в количестве 1% масс. повышает антиокислительную и седиментационную стабильность глубокоочищенных дизельных топлив.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость данной работы состоит в разработке методов синтеза сложных эфиров жирных кислот таллового масла и гетероциклических амидов, изучении их структуры, и использования этих соединений в качестве смазывающих присадок к ДТ. Показано, что использование сложных эфиров ЖКТМ в смеси с гетероциклическими амидами улучшают смазывающие свойства дизельных топлив и сохраняет их антиокислительную стабильность.

Практическая значимость заключается в следующем:

1. Разработанная технология получения смазывающих присадок внедрена в производство ООО «Синтез ТНП».

2. Полученные партии присадок прошли опытно-промышленное испытание в АО «ТАИФ-НК» и в настоящее время поставляются на ряд НПЗ, расположенных в Российской Федерации (далее – РФ).

Методология и методы исследования

В качестве методологического базиса диссертационного исследования были использованы научные труды по разработке и исследованию присадок к дизельным топливам на основе сложных эфиров. В ходе выполнения диссертационной работы применялись как общенаучные методы, включая

теоретические и эмпирические, так и специализированные методики исследования.

Положения, выносимые на защиту

1. Состав жирных кислот сырого таллового масла и их пригодность для синтеза сложных эфиров.
2. Синтез сложных эфиров, оценка их эффективности при использовании в качестве смазочных присадок к дизельному топливу.
3. Влияние воздействия гетероциклических амидов на антиокислительную и седиментационную стабильность дизельных топлив.
4. Технологическая схема процесса производства присадок на основе кислот таллового масла, улучшающих свойства дизельных топлив.

Степень достоверности и апробация работы

Для обеспечения достоверности полученных результатов использовались как проверенные, так и оригинальные методы и методики. Все экспериментальные исследования проводились на оборудовании, которое прошло государственную проверку.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка» (Уфа, ГУП ИНХП РБ, 2016-2017 г.г.), IX, X Международных научно-практических конференциях молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники» (Уфа, УГНТУ, 2016, 2017 гг.), XXI Международном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина (Томск, 2017 г.), XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии (Москва, 2018 г.), Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2024 г.), 2nd Sino Russian Symposium on Chemistry and Materials (Москва, Сколково, 2024 г.).

Публикации

Основные результаты диссертации, изложены в 12 публикациях, из них

1 – в базах данных Web of Science и Scopus; 3 – в реферируемых научных журналах, включенных в список ВАК; 6 – в материалах научных конференций; получены 2 патента.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, основных выводов и приложений, изложена на 121 странице, включает 45 таблиц, 19 рисунков, 3 приложения. Список литературы содержит 126 источников.

Автор глубоко благодарен д.х.н., проф., чл.-кор. АН РБ С.С. Злотскому за неоценимую постоянную помощь и внимание к работе.

Автор искренне признателен д.т.н., проф., Н.К. Кондрашевой, д.т.н., проф., чл.-кор. АН РБ А.Ф. Ахметову, д.х.н., проф. Л.М. Халилову, к.т.н. А.М. Еремеевой, к.х.н., Ю.Г. Борисовой, моему отцу Нелькенбауму С.Я, научно-педагогическим работникам кафедры «Общая, аналитическая и прикладная химия» УГНТУ, без помощи и участия которых данная работа не могла бы появиться.

ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПРИСАДОК, УЛУЧШАЮЩИХ СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

В литературном обзоре подробно обсуждаются различные типы смазывающих присадок, их синтез и условия применения.

1.1 Производство дизельного топлива и проблемы его применения

Дизельное топливо, горючая жидкость, используемая в качестве топлива для дизельных двигателей, обычно получаемые из фракций сырой нефти, которые менее летучи, чем фракции, используемые в бензине. В дизельных двигателях топливо воспламеняется не искрой, как в бензиновых двигателях, а теплом воздуха, сжатого в цилиндре, при этом топливо впрыскивается в виде струи в горячий сжатый воздух.

Дизельное топливо выделяет больше энергии при сгорании, чем равные объемы бензина, поэтому дизельные двигатели, как правило, обеспечивают лучшую топливную экономичность, чем бензиновые двигатели [1].

В соответствии с решением комиссии Таможенного союза от 18 октября 2011 года № 826, с 1 января 2016 года на территории Российской Федерации разрешён выпуск и обращение дизельного топлива экологического класса не ниже K5 (Таблица 1.1).

В сравнении с классом K2 требование по цетановому числу было увеличено с 45 до 51, норматив по содержанию серы был понижен с 500 ppm до 10 ppm, в классе K5 определение содержание полициклических ароматических углеводородов стало обязательно, кроме того, введен новый параметр – смазывающая способность ДТ, показатель которого не должен превышать 440 мкм [2].

Таблица 1.1 – Критерии качества дизельного топлива (по ТР 013/2011с изм. на 23 июня 2014 года)

Характеристики дизельного топлива*	Ед. изм.	Нормы в отношении экологического класса			
		K2	K3	K4	K5
1. Массовая доля серы, не более	мг/кг	500	350	50	10
2. Температура вспышки в закрытом тигле, не ниже:	°С				
для летнего и межсезонного дизельного топлива		40	40	55	55
для зимнего и арктического дизельного топлива		30	30	30	30
3. Фр. состав – 95 процентов объемных перегоняется при температуре, не выше	°С	360	360	360	360
4. Массовая доля полициклических ароматических углеводородов, не более	%	-	11	11	8
5. Цетановое число для летнего дизельного топлива, не менее	-	45	51	51	51
6. Цетановое число для зимнего и арктического дизельного топлива, не менее	-	не опред	47	47	47
7. Смазывающая способность, не более	мкм	не опред	460	460	460
8. Предельная температура фильтруемости, не выше:	°С				
летнее дизельное топливо		не опред.	не опред.	не опред.	не опред.
дизельного топлива зимнего**		минус 20	минус 20	минус 20	минус 20
дизельного топлива арктического		минус 38	минус 38	минус 38	минус 38
дизельного топлива межсезонного***		минус 15	минус 15	минус 15	минус 15
* допускается содержание в дизельном топливе не более 7% (по объему) метиловых эфиров жирных кислот.					
** для Республики Казахстан не более минус 15°С для экологических классов K2, K3, K4 и K5.					
*** для Республики Казахстан не более минус 5°С для экологических классов K2, K3, K4 и K5.					

Продукты сгорания дизельного топлива «вносят большой вклад» в загрязнение окружающей среды во всем мире, способствует развитию рака, оказывает негативное воздействие на сердечно-сосудистую систему и органы дыхания; загрязняет воздух, воду и почву [3]. Основной тенденцией в мировой практике по снижению негативного воздействия на окружающую среду от дизельных топлив является снижение содержания серы и ароматических соединений. Удаление серы и ароматических соединений происходит в процессе гидроочистки дизельного топлива, при этом дизельное топливо утрачивает смазывающую способность, необходимую для того, чтобы защитить двигатель от износа и поломок. Трение и износ являются очевидным следствием, когда детали двигателя движутся вовремя работы, в потоке топлива. Полезная работа получается от двигателей только тогда, когда произведенная энергия может преодолеть трение этих движущихся частей [4-7].

Как указано в публикации [8,9], более 30% механической энергии (то есть $\sim 38\%$ от общего количества тепловой энергии, вырабатываемой двигателем) теряется из-за трения двигателя и других движущихся частей транспортного средства. Смазывающая способность дизельного топлива является показателем того, насколько оно может защитить две сопрягаемые поверхности от износа. Если топливо не содержит достаточного количества смазывающих компонентов, оно считается «сухим топливом» из-за его неспособности смазывать такие детали двигателя, как система подачи и впрыска топлива, гильзы цилиндров и т.д.

Благодаря наличию насоса высокого давления в системе подачи топлива, у дизельного двигателя механические потери на трение (кривошип, поршневое кольцо, цилиндр сгорания, гильза топливного насоса, различные вспомогательные узлы и т.д.) выше, чем у бензиновых двигателей. При снижении трения на 10% снижается расход топлива на 1,5-2,5% [10], а значит, и количество выбросов от дизельного двигателя. Таким образом, улучшаются

смазывающие свойства дизельного топлива, помимо эксплуатационных.

Было установлено, что смазывающая способность дизельных топлив зависит не только от содержания сераорганических соединений (сульфиды, дисульфиды, бензтиофены), а в значительной мере – от полярных соединений (гетероциклические ароматические соединения, соединения азота и кислорода), полярные группы будут прилипать к металлическим поверхностям, в то время как неполярная часть этих молекул будет занимать пространство между поверхностями. Эти неполярные «хвосты» эффективно улавливают дополнительную смазочную среду, чтобы уменьшить степень контакта, тем самым защищая поверхности топливной системы двигателя от износа [11,12].

В процессе глубокой гидроочистки данные соединения также удаляются из дизельного топлива. Из-за удаления данных соединений возросло число отказов топливных насосов высокого давления (ТНВД). Если у топлив с содержанием серы в количестве 2000 ppm ресурс насосов высокого давления составлял 200 тыс. км пробега (и более), то при снижении серы до 10 ppm. ресурс насосов ТНВД снижался в 20 раз (10 тыс. км) [1].

Эксплуатация дизельного двигателя с недостаточной смазкой приводит к изменениям смешивания топлива из-за падения давления впрыска топлива. Как следствие, возникают отклонения, связанные со своевременной подачей топлива, воспламенением и сгоранием, приводящие к значительной потере мощности двигателя.

Из-за нарушения параметров впрыска топлива сокращается срок эксплуатации дизельных форсунок и распылителей. Срок службы распылителей должен быть не менее не менее 0,5 ресурса двигателя [13], форсунок автомобильных двигателей – не менее 3500 ч. Согласно исследованию А.П. Быченина [6], при эксплуатации двигателя 4ЧН 15/20,5 на дизельном топливе с низким содержанием серы срок службы системы впрыска топлива не превышает 1200-1300 часов, для двигателя 8ЧН13 – 1400-1500

часов, срок службы плунжерных пар не превышают 2000–2500 рабочих часов [14].

Одним из способов решения проблем является полное изменение системы подачи и впрыска топлива, применения материалов, не требующих смазки. Данный путь требует больших денежных затрат и не решает проблему для уже выпущенных и работающих дизельных двигателей. Таким образом, единственным способом для решения задачи является использование смазывающих присадок для компенсации ухудшения естественной смазывающей способности, наблюдаемой в дизельном топливе с низким содержанием серы.

1.2 Смазывающие присадки к дизельным топливам

Смазывающие присадки представляют собой поверхностно-активные вещества, способные к образованию на поверхности металла тонкого адсорбционного разделительного слоя. Адсорбционный слой способен изменять характеристики поверхностей путем изменения межмолекулярного взаимодействия между двумя контактирующими металлами, что способствует существенному уменьшению силы трения между ними. Как правило, смазывающие присадки имеют небольшую полярную группу, которая прикрепляется к поверхности металла и достаточно длинную неполярную углеводородную группу [11].

Присадки, представленные на отечественном и зарубежном рынке, условно можно разделить на 2 большие группы [15-20]:

- 1) жирные кислоты талловых масел, получаемые во время варки древесины в сульфатном варочном процессе, при котором под действием гидроксида натрия и сульфида натрия смоляные и жирные кислоты омыляются в виде натриевых солей. Вместе с нейтральными веществами омылённый продукт называют черный щелок. Далее черный щелок

упаривают, отстаивают, выделяют сульфатное мыло, которое разлагают с помощью кислотного реагента, снижающего pH среды до 6 и ниже. В России в промышленном масштабе используется 30%-я H_2SO_4 .

После разложения сульфатного мыла получается сырое талловое масло, которое разделяют при помощи ректификации на следующие продукты:

- талловые жирные кислоты (ЖКТМ) (чистота 93-97%), наблюдаются примеси смоляных и нейтральных веществ;
- талловая канифоль (талловые смоляные кислоты, чистота 80-95%);
- дистиллированное талловое масло (ДТМ) – продукт перегонки, который содержит смоляные и нейтральные вещества;
- легкое талловое масло (ЛТМ) – начальная фракция разгонки (нейтральные летучие вещества и летучие жирные кислоты, главным образом, пальмитиновая);
- талловый пек – остаток от дистилляции ТМ, содержит нейтральные вещества, димеры жирных кислот, сложные эфиры кислот, лактоны, оксикислоты. Все эти вещества имеют высокие температуры кипения и плавления.

2) Сложные эфиры жирных кислот растительных масел. При применении присадок на основе растительных масел, необходимо учитывать, что растительные масла широко используются в питании человека, а расширенное применение масел как сырья для синтеза может повлиять на повышения цен на продукты питания. Таким образом, развитие этой области должно учитывать не только технические аспекты, но и их влияние на экономические и социальные аспекты [20-27].

В работе авторов Герхард Кноте и Кевина Р. Стейдли [28] показано, что свободные жирные кислоты обладают лучшей смазывающей способностью, чем углеводороды, не содержащие атомы O_2 , придающие кислотам полярность. Авторами установлено, что смазывающая способность также улучшается с увеличением длины цепи и наличием двойных связей.

В работе приведен порядок функциональных кислородсодержащих групп по мере увеличения смазывающей способности:



Приведены результаты исследования соединений с функциональными группами OH, NH₂ и SH, которые показывают, что кислород улучшает смазывающую способность больше, чем азот и сера.

В мировой патентной литературе описано большое количество разнообразных смазывающих присадок: в патенте США № US6280488B1 (Брид Диллвор, Ринальдо Капротти 1998 г.) описана смазывающая добавка – многоосновная кислота, или сложный эфир многоосновной кислоты с одноатомными спиртами C1-C5 с неполным эфиром многоатомного спирта и жирной кислоты, (глицерин моноолеат, сорбитанмоноолеат или пентаэритритолмоноолеат) [29]. В патенте США № US5833722A (Брайан Уильям Дэвис, Ринальдо Капротти, Брид Дилворт, 1998 г.) описано использование азотсодержащих соединений как продуктов реакции амина и карбоновой кислоты в смеси с эфиром многоатомного спирта и карбоновой кислоты [30]. В патенте США № US6328771B1 (Дэвид Дж. Моретон, 1998 г.) описываются улучшающие смазывающие способности топлива композиции, синтезируемые по реакции карбоновых кислот с гетероциклическим ароматическим амином [31].

Сложные эфиры получают из растительного сырья (рапсового, подсолнечного) переэтерификация со спиртами (метиловый, этиловый) в присутствии гомогенного катализатора (кислоты или щелочи) [32-34].

С химической точки зрения, растительные масла представляют собой сложные эфиры глицерина.

Общая химическая формула показана на Рисунке 1.1. Заместители R₁, R₂ и R₃, представленные на Рисунке 1.1, являются углеводородными цепями жирных кислот, у которых длина варьируется от 12 до 18 атомов углерода.

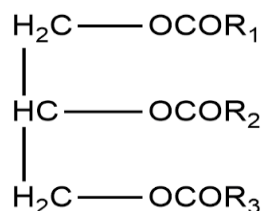


Рисунок 1.1 – Общая химическая формула триглицеридов

Три углеводородных цепи могут иметь одинаковую или разную длину в зависимости от типа масла; они могут также различаются по количеству двойных ковалентных связей в каждой цепи. Жирные кислоты могут быть насыщенными или ненасыщенными. В первом случае в молекулах присутствуют только одинарные ковалентные связи (Таблица 1.2).

Таблица 1.2. – Химические формулы основных жирных кислот в растительных маслах (в скобках соотношение одинарных и двойных связей)

Наименование	Формула
1. Лауриновая (12:0)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{10} \text{COOH}$
2. Пальмитиновая (16:0)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{14} \text{COOH}$
3. Стеариновая (18:0)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{16} \text{COOH}$
4. Олеиновая (18:1)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{CH} = \text{CH} (\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$
5. Линолевая (18:2)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_4 \text{CH} = \text{CH} \text{CH}_2 \text{CH} = \text{CH} (\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$
6. Линоленовая (18:2)	$\text{CH}_3 \text{CH}_2 (\text{CH} = \text{CH} \text{CH}_2)_3 (\text{CH}_2)_6 \text{COOH}$
7. Эруковая (22:1)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{CH} = \text{CH} (\text{CH}_2)_{11} \text{COOH}$
8. Рицинолевая кислота (18:1)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_5 \text{CHON} \text{CH}_2 \text{CH} = \text{CH} (\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$

Преобладающими жирными кислотами в маслах являются лауриновая, пальмитиновая, стеариновая, линолевая и линоленовая, хотя могут присутствовать и другие. Состав растительных масел влияет на свойства конечных эфиров, например, на температуру застывания или помутнения. Цетановое число и йодный индекс зависит от числа ненасыщенных связей в молекуле и длины цепей жирных кислот. Высокое содержание двойных $\text{C}=\text{C}$ связей дает более низкую температуры замерзания и более высокое йодное число целевых эфиров.

Спирты, которые могут быть использованы в производстве эфиров, как правило, спирты с короткими цепями- метанол, этанол, бутанол и амиловый спирт. Наиболее широко используемыми спиртами являются метанол (CH_3OH) и этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) из-за их низкой стоимости, причем последний технологически более перспективен из-за производства из возобновляемого сырья [35].

От такого, какой спирт будет участвовать в процессе переэтерификация, зависит температура синтеза, так как она задается температурой кипения спирта и, соответственно, от этого зависит скорость реакции [36].

В России из-за сложившейся культуры потребления спиртных напитков оборот этанола и метанола строго формализован. Так, для работы с метанолом необходима лицензия на эксплуатацию взрывопожароопасных и химически опасных производственных объектов I, II и III классов опасности, дающая право на оборот сильнодействующих и ядовитых веществ, к которым и относится метанол. Для работы требуется отдельная, обнесенная забором охраняемая емкость, строгий учет продуктов и обученный персонал.

Существует несколько способов получения сложных эфиров из растительного сырья. Наиболее распространённым является переэтерификация триглицеридов с низкомолекулярными спиртами в присутствии гомогенного катализатора (кислоты или щелочи).

Переэтерификация – это многоступенчатая реакция, включающая три обратимых последовательных реакции: триглицериды превращаются в диглицериды, затем диглицериды – в моноглицериды, а моноглицериды переходят в сложные эфиры с образованием глицерина [36-38].

Стехиометрия реакции переэтерификация – три моля спирта на один моль триглицеридов, в результате которой, образуется три моля эфиров жирных кислот и один моль глицерина (Рисунок 1.2). Этот процесс имеет значительное преимущество – простота технологической схемы, когда реакции проходят в жидкой фазе и в мягких условиях при температуре

60-70 °С при атмосферном давлении, так как катализируемая щелочью реакция переэтерификации протекает намного быстрее, по сравнению с кислотно-катализируемой переэтерификацией, гидроксиды щелочных металлов (например, NaOH, KOH) являются наиболее часто используемыми в промышленности.

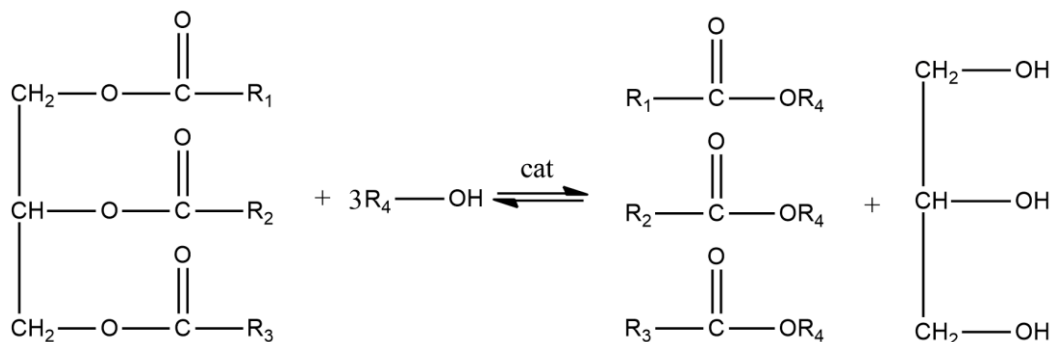


Рисунок 1.2 – Реакция переэтерификации

Основным недостатком гомогенных щелочных катализаторов является омыление свободных жирных кислот, что предполагает дополнительные этапы очистки конечного эфира путем промывки водой, из-за чего возникает необходимость организации и использования очистных сооружений, приводящих к увеличению производственных затрат [36-38].

Высокое содержание свободных жирных кислот является существенным препятствием для синтеза сложных эфиров растительных масел с использованием щелочного катализатора. Щелочной катализатор эффективно омыляет свободные жирные кислоты, а полученные мыла эффективно эмульгируют сложный эфир, глицерин и промывные воды, что существенно препятствует их разделению [39-42].

В качестве катализатора могут быть использованы серная кислота, сульфокислота, соляная кислота, органическая сульфокислота. В производстве эфиров соляная и серная кислота являются наиболее исследованными в качестве катализатора. Несмотря на их нечувствительность к свободным жирным кислотам в сырье вышеуказанные кислоты могут

катализировать этерификацию и переэтерификацию одновременно. Кислотный катализатор менее популярен в реакция переэтерификации, так как скорость реакции, по сравнению с щелочными катализаторами, более чем в 3500 раз медленнее [43].

В качестве основного механизма переэтерификации при кислотном катализе предлагается протонирование кислоты с образованием оксоний иона (Рисунок 1.3), вступающего в обменную реакцию со спиртом с образованием промежуточного продукта, который впоследствии теряет протон и становится сложным эфиром [43].

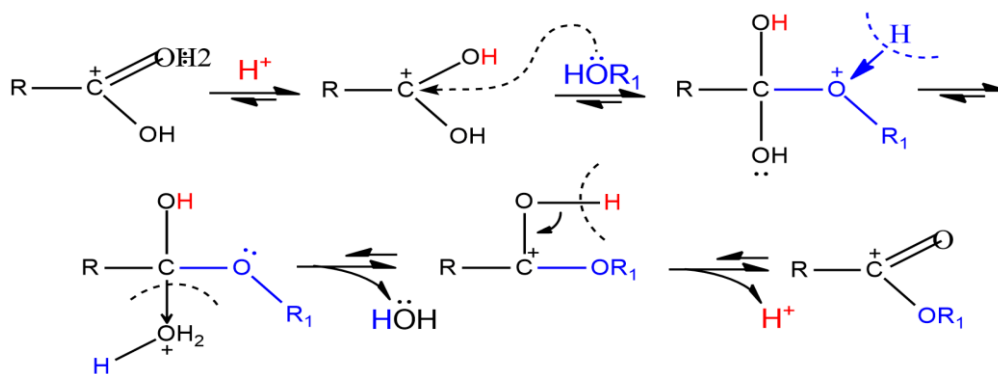


Рисунок 1.3 – Механизм этерификации в присутствии гомогенного кислотного катализатора

Скорости реакции при кислотном катализе можно увеличить путем проведения синтеза при температурах выше 100 °С, но для этого необходимо использовать спирты с высокой температурой кипения, например, бутанол.

В работе [44] рассмотрена кинетика переэтерификации соевого масла бутанолом при использовании серной кислоты в качестве катализатора. Реакции переэтерификации соевого масла бутанолом идет в три стадии (Рисунок 1.4).

Исходная реакционная масса характеризуется низким массообменном реагирующих компонентов – неполярное соевое масло не смешивается с полярным компонентом – бутанолом и серной кислотой. В результате реакции

образуемый эфир начинает действовать как гомогенизатор, процесс переходит на вторую стадию, в результате чего увеличивается выход конечного продукта. При наступлении химического равновесия синтез завершается с образованием сложного эфира.

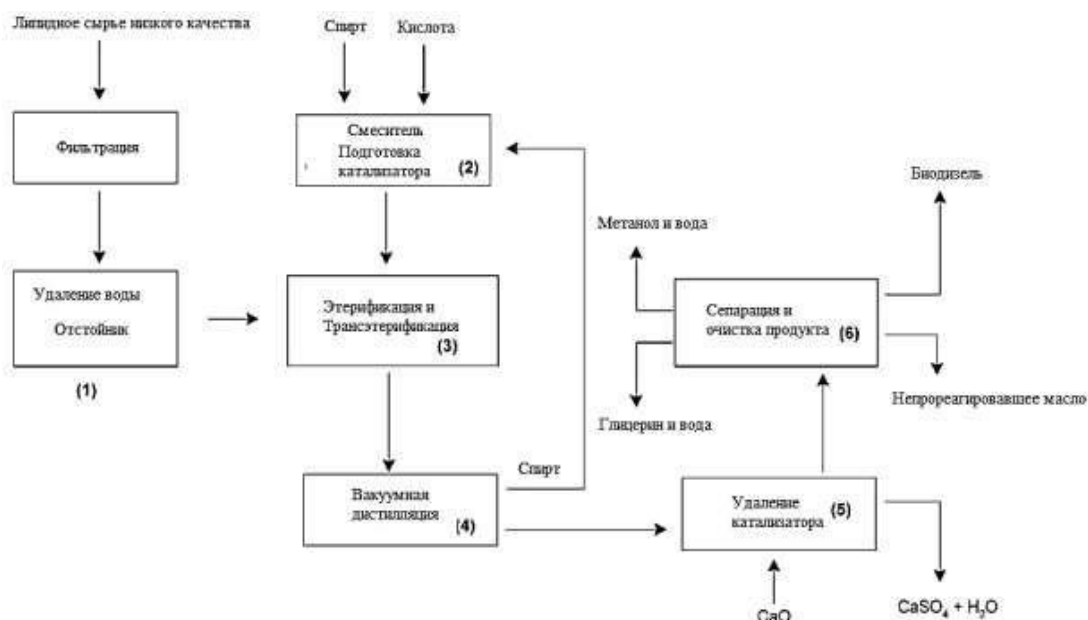


Рисунок 1.4 – Процесс переэтерификации соевого масла бутанолом (кат. H_2SO_4)

В результате данной работы экспериментально было определено, что для получения оптимальной скорости реакции отношение спирта к соевому маслу должно составлять 30 к 1. В ходе дальнейшего эксперимента была найдена закономерность, влияющая на синтез. С увеличением молярного отношения спирта к маслу увеличивается выход конечного целевого продукта, но при этом ухудшается разделение продуктов реакции.

Рассматриваемые кислотные катализаторы имеют ряд недостатков: необходимость проведения синтеза при более высоких температурах с целью достижения оптимальных скоростей реакций, коррозионного стойкого аппаратного оформления процесса кислотного катализатор [45].

Рассмотрены выше катализаторы являются гомогенными катализаторами при использовании их возникает необходимость удаления

катализатора из продуктов реакции, что добавляет сложности в производстве. Как следствие, возникают отходы нейтрализации катализатора, что приводит к увеличению технологического оборудования, эксплуатационных расходов и воздействию на окружающую среду. Возможность замены гомогенных катализаторов твердыми гетерогенным катализаторами значительно упрощает процесс, облегчает отделение катализатора. Отсутствует необходимость в стадии очистки, а по итогам синтеза продуктов реакции образуется чистый продукт, значительно снижающий стоимость синтеза в непрерывном режиме.

Мировая практика накопила большой опыт работы с гетерогенным катализом из-за его широкого использования в различных процессах (например, каталитический нейтрализатор автомобильных выхлопных систем, вторичные процессы нефтепереработки). Таким образом, использование гетерогенного катализа является естественным шагом для значительного улучшения существующих процессов. Различные типы гетерогенных катализаторов рассматриваются для производства сложных эфиров (цеолиты, различные неорганические оксиды, такие, как MgO , CaO , гидроксиды щелочных металлов и другие элементы) [46-47].

В литературе имеется множество исследований по щелочным гетерогенным катализаторам на основе оксида магния и его солей. Ранние исследования не показали удовлетворительного выхода. После модификации катализаторов на основе CaO и MgO удалось получить 99% конверсии сложного эфира. Было отмечено, что способ получения, прокаливание катализатора, а также время реакции, температура и молярное отношение масла к метанолу оказывают большое влияние на выход эфира.

При использовании нано-магниевого оксида для переэтерификации растительного масла при температуре реакции $250\text{ }^{\circ}C$ в течение 0,3 ч. выход эфира составил 98%. MgO очень реактивен в условиях сверхкритической реакции, давая до 99% метилового эфира. Наблюдалось, что реакция заканчивается через 10 мин при $300\text{ }^{\circ}C$ с использованием молярного

соотношения метанол – масло как 3:2.

Венкат Редди и др. использовали некристаллический CaO для превращения триглицерида куриного жира в сложные эфиры. Они наблюдали 100%-ную конверсию при 25 °C при 1% масс. катализатора. Реакцию проводили в течение 7 часов, используя молярное отношение метанола к триглицериду 70:1 [49]. Ли Е. и др. рассматривали использование диоксида кремния на носителе MgO в качестве твердого гетерогенного катализатора при 220 °C в течение 5 часов времени реакции, что давало выход биодизеля 96% [50]. Бабу и др. сообщили, что оксид магния, нанесенный на оксид циркония, показал 100% выход за 30 минут при температуре реакции 65 °C [51]. Кроме того, Вангной и соавторы использовал $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ в качестве катализатора этерификации растительного масла. Он отметил, что при температуре 60 °C за 3 часа катализатор дает выход эфира 99,9% [52]. Такагаки и соавторы изучали каталитическую активность оксидов металлов на основе магния и алюминия, таких как Mg-Al HTA, Mg/Al/Zr, Mg/Al HT, Mg/Al и MgO/Al₂O в метанолизе растительного масла. Синтез проводили в периодических реакторах при различных сочетаниях температуры 65-130 °C. Время реакции составляло от 1 до 4 часов, в результате чего выход составлял 65-90,5%. Было отмечено, что Mg-Al проявляет высокую прочность, выход сложного эфира более 90,5%. Он может эффективно использоваться в качестве гетерогенных базовых катализаторов [53]. В научной литературе практически отсутствуют упоминания про исследования в области гетерогенных кислотных катализаторов [53-60]. В работах авторов [61-68] описано исследование кислотных катализаторов – ионообменные смолы, оксиды металлов, гетерополикислот – и выделены основные недостатки: это работа при высокой температуре и давлении ($T > 190$ °C, $P > 20$ бар); очистка продукта от катализатора является дорогостоящей и неэкономичной для промышленного применения. Практически все твердые катализаторы, предложенные в литературе для синтеза эфиров, требуют жестких условий синтеза – высоких

температурах и давлении [68-75]. При гетерогенном катализе возникает необходимость после синтеза в дезактивации, регенерации катализатора для повторного использования, что также ведет к удорожанию процесса [75-80].

В настоящее время наука накопила значительный опыт использования биологического катализа, который включает в себя ферменты и живые организмы для производства сложных эфиров. При обширных исследованиях в этой области в настоящее время нет примеров практического применения биологического катализа. Ферменты, например, липаза, могут быть использованы для переэтерификации масел. Применение липазы как катализатора эффективно, по сравнению с традиционными катализаторами, в связи с избирательностью липазы, в результате чего требуется меньше энергии на синтез (температура реакции ниже). В результате синтеза получается меньше побочных продуктов (отходов) по сравнению с другими типами катализируемых процессов. С другой стороны, ферменты или живые организмы могут быть генетически спроектированными, чтобы улучшить не только производительность, но и устойчивость и способность работать в более жестких условиях. По сравнению с микроорганизмами, ферменты не требуют питательных веществ, и отсутствует необходимость в их удалении, в отличие от щелочного или кислотного катализаторов. Стоимость коммерческих продуктов для промышленного использования ферментов составляет примерно 1000 долл. США/кг, что значительно выше, чем у щелочного катализатора (0,62 долл. США/кг) [80-87]. Одним из способов преодоления высокой стоимости свободной липазы, дающей возможность ее повторного использования, является иммобилизация липазы на твердую подложку (цеолит, целит, силикагель, неорганические наночастицы, акриловая смола и текстильная мембрана). Кроме того, иммобилизации липазы увеличивает количество активных центров катализатора, что, в свою очередь, увеличивает его активность. В Таблице 1.3 приведен сравнительный анализ разных видов катализаторов.

Таблица 1.3 - Сравнение катализаторов для синтеза сложных эфиров

Тип	Гомогенные катализаторы	Гетерогенные катализаторы	Ферментативные катализаторы
Достоинство	Щелочной катализатора обладает высокой активностью, за счет чего реакция проходит в короткое время с высоким выходом продукта. У щелочных катализаторов в 3500 раз быстрее скорость реакции, чем у кислотных катализаторов. Кислотные катализаторы могут быть использованы для этерификации и переэтерификации одновременно	Экологически безвредный, не вызывают коррозии, пригодны для повторного использования, меньше проблем с утилизацией. Легкое разделение продуктов, более высокая селективность, более длительный срок службы катализатора. Гетерогенные кислоты катализируют как этерификацию, так и переэтерификацию одновременно и нечувствительны к свободным жирным кислотам и воде. Может использоваться в реакторах с непрерывным неподвижным слоем.	Селективный по отношению к свободным жирным кислотам. Низкая температура реакции, нечувствительность к воде. Простота продуктов разделения. Более высокий выход, чем у базовых катализаторов. Может использоваться как гомогенный или гетерогенный катализатор.
Недостатки	Проблема отчистки отходов синтеза. Омыление свободных жирных кислот, образование эмульсии. Повторное использование катализатора невозможно. Невозможность организации синтеза в реакторах типа. Щелочные катализаторы чувствительны к присутствию свободных жирных кислот и воды с гетерогенным типом. Кислотные катализаторы требует более высокое молярное отношение метанола к маслу, высоких температур.	Низкая скорость реакции, по сравнению с щелочным гомогенным ограничением массопереноса Щелочные катализаторы требуют сырья с низким содержанием свободных жирных кислот и безводных условий. Необходимо высокое соотношение спирта к маслу, высокая температура и давление Для кислотных катализаторов: низкая концентрация кислотных центров, высокая стоимость по сравнению с основными типами.	Дорогой фермент ингибируется в присутствии метанола и может потребовать дополнительные вспомогательных растворителей для использования в качестве среды.

Из Таблицы 1.3 следует, что в случае использования жирных кислот с минимальным количеством свободных кислот наиболее предпочтительно использование щелочного катализатора, а при использовании сырья с преобладанием свободных жирных кислот – кислотный катализатор.

Использование биокатализа, несмотря на все его преимущества в синтезе сложного эфира (возможность синтеза при низких температурах, отсутствие необходимости отчистки конечного продукта от остатков катализатора) экономически нецелесообразно.

1.3 Окисление и стабилизация топлив

Во время хранения углеводороды, являющиеся основным компонентом топлива, реагируют с кислородом воздуха и между собой. В результате окисления образуются вещества, вызывающие изменение цвета топлива, появление нелетучих макромолекул и твердых частиц, что ведет к образованию осадков и отложений [88]. Окислительная реакция протекает по цепному механизму, и ее продукты, будучи нерастворимыми, откладываются в емкостях для хранения, засоряют систему подачи топлива, топливопроводы, а также впускные и выпускные коллекторы.

Как было отмечено выше, новые стандарты требуют уменьшения содержания ароматических соединений. Это влияет на окислительную стабильность дизельных топлив, так как ароматические соединения действуют как ингибиторы окисления на начальной стадии.

Автор Ли Гао и соавторы [89] подчеркивает, что стабильность топлива при хранении определяется его химическим составом, наличием соединений O_2 , S_2 , N_2 , количеством непредельных углеводородов, условием хранения (температура, воздействие света, контакт с кислородом) Во время автоокисления топливо медленно поглощает кислород из атмосферы в результате чего образуются гидропероксиды. Они в свою очередь образуют

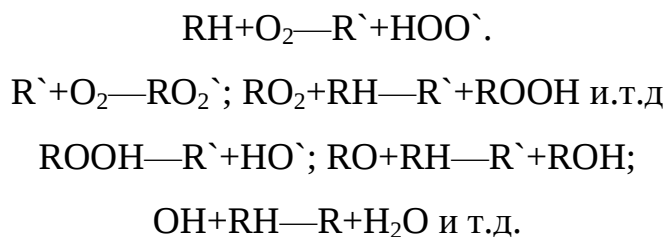
свободные радикалы и инициируют цепную реакцию, которая образует продукты окисления. Сложные эфиры как соединения, содержащие кислородную группу, при добавлении в дизельное топливо ускоряют процесс окисления последнего.

Образование гидропероксида является ключевой стадией окисления: сначала кислород разрушает углерод-водородные связи (это стадия происходит при любой температуре) и образует свободные радикалы, а радикалы передаются от одной молекулы к другой (рост цепи), пока они не образуют гидропероксид. Гидропероксиды могут разлагаться на пару радикалов – это разветвленная цепная реакция. Далее происходит уничтожение свободных радикалов с образованием продуктов окисления – кислотные альдегиды, кетоны CO , CO_2 . Процесс низкотемпературного и высокотемпературного окисления начинается одинаково – с присоединения пероксидов. Высокотемпературное окисление происходит по цепному механизму, но оно не является основным. Для цепной реакции характерно несколько признаков: наличие света, который инициирует реакцию, наличие инициаторов, распад которых ускоряет реакцию [86].

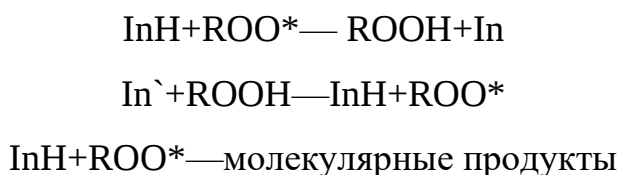
Существует много теорий автоокисления жидких углеводородов. Одна из них основана на цепном механизме радикальных реакций, сформулированном Бэкстромом и академиком Н.Н. Семеновым [90,91].

Окисление углеводородов представляет собой автокаталитическую цепную реакцию, инициируемую свободными радикалами. Реакция идет медленно в начале и ускоряется с увеличением концентрации образующихся гидропероксидов. Кроме того, «свободные» углеродо-центрированные радикалы быстро реагируют с неповрежденными до сих пор сегментами, а также с кислородом, образуя пероксидные радикалы, которые сами атакуют дальнейшие неповрежденные сегменты цепи, что приводит к образованию этих гидропероксидов и других углеродо-центрированных радикалов. Реакция

автоокисления состоит из трех отдельных этапов - зарождении цепи, рост цепи, включая разветвление цепи, и обрыв цепи:



Для подавления цепных реакций используются антиокислительные присадки, которые отдают свой атом водорода перексиду радикалу $\text{ROO}^\cdot$, либо разрушают гидропероксид ROOH , уменьшая его активность, что приводит к обрыву цепи:



Основные классы ингибиторов цепной реакции и механизм их действия приведены в Таблице 1.4 [91].

Таблица 1.4 – Ингибиторы цепной реакции и механизм их действия

Тип соединения	Механизм действия
Йод, хиноны, нитросоединения	Обрывают цепь в реакции с алкильным радикалами
Фенолы, ароматические амины	Обрывают цепь в реакции с перекиданными радикалами
Соединения серы, азота, фосфора, мышьяка	Снижают скорость реакции

На практике соединения серы, азота, фосфора, мышьяка не используются. Например, фосфор является ядом катализаторов выхлопной системы автомобиля.

В России и странах бывшего СССР применяют фенолпроизводные присадки и реже присадки аминного типа:

- Агидол-1 2,6 дитрет-бутил-4 метилфенол по ТУ 32.5901237-90.
- Агидол-12 50 % раствор в толуоле смеси экранированных фенолов.
- ПОДФА Кристаллический п-оксидифениламин ТУ6-22-0204166-233-90.

При добавлении ингибиторов цепной реакции процесс окисления полностью не прекращается, а замедляется. Данный период называется индукционным. Индукционный период представляет собой время, в течение которого топливо «сопротивляется» окислению кислородом [92-97].

Второй характеристикой стабильности дизельного топлива является показатель – химическая стабильность. Химическая стабильность характеризует стабильность топлива по отношению к соединениям, превращение которых не связано с поглощением большого количества кислорода. Например, смолообразование происходит в результате окислительной поликонденсации гетероциклических соединений и коиндуцированных ароматических соединений.

Диапазон концентрации вводимых антиокислителей обычно составляет 0,002-0,100% масс.

1.4 Температура застывания дизельных топлив и пути ее повышения

Требование к качеству дизельного топлива за последнее десятилетие претерпело огромные изменения. Было сокращено содержание ароматических веществ, олефинов и серы, ароматические соединения изменили растворимость парафинов, делая топливо более парафиновым по своей природе. Эти изменения отрицательно сказались на низкотемпературных свойствах дизельных топлив – температуре помутнения и предельной температуре фильтруемости. Парафины содержащиеся в ДТ при температуре

ниже точки помутнения начинают переходить в твердое состояние, формируя воскоподобные частицы. Эти частицы могут сцепляться друг с другом, когда углеводород, содержащий воск, соприкасается с любой поверхностью, чья температура ниже температуры появления парафина (температура начала кристаллизации). Хотя температура начала кристаллизации, и точка помутнения часто рассматриваются как синонимы, разница между ними состоит в том, что точка помутнения обозначает температуру, при которой в растворе появляются первые кристаллы парафина. Температура начала кристаллизации же обычно чуть ниже той температуры, при которой кристаллизуется большая часть парафина. Температура застывания – ещё одна температура, связанная с парафином, она показывает момент, когда ДТ начинает затвердевать и перестает течь без внешнего воздействия.

В настоящее время в литературе описаны два основных механизма отложения парафина: дисперсия сдвига и молекулярная диффузия [98-100].

Дисперсия сдвига. Этот механизм описывает взаимодействие между скоростью осаждения парафина и скоростью сдвига. Основные моменты:

- гидродинамическое сопротивление текущей жидкости вызывает сдвиг молекул парафина;

- скорость сдвига зависит от скорости потока и вязкости жидкости. При высокой вязкости и низкой скорости потока скорость осаждения парафина возрастает. В условиях турбулентного потока при увеличении скорости потока скорость осаждения уменьшается, так как частицы парафина механически удаляются с поверхности отложений. По мере роста слоя отложений увеличивается скорость сдвига, что снижает общую скорость осаждения парафина из-за возрастания напряжений сдвига на молекулах парафина и формирующихся кристаллах.

Молекулярная диффузия предполагает механизм, основанный на процессе, при котором радиальный градиент температуры в трубопроводе

создает градиент концентрации растворённого парафина в жидкой фазе.

Основные аспекты:

- градиент концентрации вынуждает парафин диффундировать к металлической поверхности, где он откладывается;
- основными способами переноса парафина к металлической поверхности являются молекулярная диффузия растворенных компонентов парафина, перенос частиц осаждённого парафина и отслаивание ранее отложившегося парафина.

Для того чтобы парафин осаждался на металлическую поверхность, необходимо выполнение определённых условий:

- температура раствора парафина должна быть выше температуры поверхности осаждения;
- температура поверхности осаждения должна быть ниже температуры помутнения раствора парафина.

Процесс образования кристаллов парафина:

- свежие кристаллы парафина образуются или абсорбируются прямо на поверхности осаждения;
- старые кристаллы парафина, уже вышедшие из раствора, могут присоединяться к свежим кристаллам на поверхности;
- осаждение новых кристаллов происходит быстро, а последующее сцепление старых кристаллов – медленно.

Таким образом, оба этих механизма объясняют процессы отложения парафина на металлических поверхностях.

Отложение парафина на поверхности связано с несколькими ключевыми факторами, включая время, температуру раствора и температуру поверхности осаждения. Со временем скорость осаждения парафина замедляется, но его концентрация в отложениях возрастает, делая их более твердыми. Это явление связано с тем, что осаждающийся парафин формирует изолирующий слой на поверхности осаждения, уменьшая температурный градиент между раствором

парафина и вновь образующейся поверхностью. Температурный градиент играет ключевую роль в отделении парафина от дизельного топлива, поэтому наружные слои становятся менее плотными и более подвержены механическим повреждениям.

Температура раствора ДТ также играет важную роль в процессе осаждения парафина.

Если температура поверхности осаждения ниже температуры помутнения раствора ДТ, то количество осаждаемого парафина уменьшается с повышением температуры раствора. Однако полное устранение отложений невозможно, если температура поверхности остаётся ниже точки помутнения. При снижении температуры поверхности осаждения ниже точки помутнения раствора парафина, то количество осаждаемого парафина увеличивается. Это связано с большими температурными градиентами, которые усиливают процесс осаждения. Если же температура поверхности равна или превышает точку помутнения, осаждение парафина прекращается.

Температура поверхности осаждения. Температура поверхности осаждения оказывает значительное влияние на процесс осаждения парафина:

- Чем ниже температура поверхности относительно точки помутнения раствора воска, тем больше парафина осаждается. Это обусловлено увеличенным температурным градиентом, который усиливает движение парафина к поверхности.

- При повышении температуры поверхности до уровня точки помутнения или выше осаждение парафина останавливается.

Относительная скорость сдвига. Чем выше относительная скорость между раствором ДТ и поверхностью осаждения, тем меньше сырого отложения парафина образуется на поверхности. Однако на уже существующем слое отложений увеличение сдвига может привести к увеличению содержания парафина за счёт притягивания дополнительных

молекул парафина, в то время как другие примеси удаляются под действием сил сдвига.

Эти факторы помогают понять механизмы осаждения парафина и способы управления ими для минимизации проблем, связанных с образованием отложений в нефтедобыче и переработке.

Для повышения температуры замерзания существует ряд решений:

- изменение фракционного состава (начала кипения) с внедрением более легких фракций;
- внедрение на НПЗ процессов каталитической депарафинизации и гидрокрекинга.

Эти решения мало применимы, так как первый способ изменяет материальный баланс на НПЗ, а второй требует очень больших капитальных затрат.

Второй путь улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива депрессорными присадками.

Наиболее широко описаны следующие механизмы действия депрессорных присадок [101]: зародышеобразования кристаллов парафинов; ингибирование роста кристаллов парафинов.

При охлаждении дизельного топлива полимерные агрегаты депрессорной присадки образуют с парафинами многочисленные мелкие кристаллы вместо нескольких крупных кристаллов. Мелкие кристаллы действуют как шаблоны зародышеобразования для кристаллизации парафинов. Поэтому присадки, которые действуют через этот механизм, называются зародышеобразователями или промоторами кристаллизации. В результате взаимодействия между полимером и парафинами последние не кристаллизуются друг с другом. Получающиеся кристаллы воска модифицируются и уменьшаются в размере и, следовательно, могут проходить через фильтры топливной системы.

Полимерная добавка, способная задерживать кристаллизацию парафина через ингибирование роста кристаллов. Ингибиторы роста кристаллов соединяются с молекулами парафина, тем самым замедляя агрегатированию парафина. Также уменьшается склонность парафинов к образованию упорядоченных структур. Получающиеся кристаллы воска уменьшаются в размере, а также структурно модифицируются.

Депрессорные присадки для различных видов топлива и масел имеют полимерную природу наиболее распространенных полимерных композиций, это α -олефины и сополимеры винилацетата, (со)полимеры и сополимеры малеинового ангидрида. Депрессорные присадки имеют полукристаллическую композицию, который при взаимодействии с кристаллами парафина ДТ, замедляет рост их кристаллов. Например, в случае добавок сополимера этилена и винилацетата этиленовый сегмент сокристаллизуется с парафиновыми цепями топлива, в то время как группы винилацетата модифицируют кристаллическую структуру, что приводит к образованию более мелких кристаллов. Ниже подробно описаны некоторые из наиболее часто упоминаемых полимерных добавок.

В качестве депрессорных присадок наибольшее распространение получили следующие: сополимеры ЕВА, винилацетат, сополимеры на основе малеинового ангидрида, сополимеры малеинового ангидрида с алкилметакрилатом, стиролом, винилацетатом и α -олефинами и др. [102].

Сополимеры ЕВА обычно получают путем полимеризации этилена с винилацетатом в качестве сомономера под высоким давлением. Включение мономера является статистическим, что приводит к образованию статистических сополимеров. Они успешно использовались в качестве модификаторов кристаллов парафина, улучшая температуру застывания средних дистиллятов.

Как и большинство депрессорных присадок добавки ЕВА также демонстрируют механизмы ингибирования роста парафинов, а также

являются нуклеатром. В качестве нуклеатора сополимер ЕВА кристаллизуется в ДТ до температуры кристаллизации парафинов. Затем разделенный на фазы ЕВА будет служить шаблонами для кристаллизации воска. В механизме ингибирования роста сополимер может ингибировать образование кристаллов и снижать температуру появления парафинов. Содержание винилацетата вместе с химической природой топливной матрицы считаются определяющим фактором в отношении того, что Ева действует как нуклеирующий агент или ингибитор кристаллизации.

Эффективность ЕВА, таким образом, не всегда одинакова, а зависит от химических параметров топлива, в котором он применяется.

Другие исследования с использованием компьютерного моделирования [103,104] также рассматривали механизм действия ЕВА как модификаторов кристаллов парафинов. Исследования показали, что предпочтительная термодинамическая конфигурация, в которой молекулы ЕВА влияют на модификацию кристаллизации парафинов, это когда он адсорбируется параллельно поверхности парафина.

Винилацетат (этенилэтанат), содержащий полярные сегменты, препятствует осаждению парафинов на поверхности. Неполярный сегмент, состоящий из этилена, располагается ближе к кристаллической решетке, тогда как полярные группы вытягиваются на поверхность вдоль плоскости роста. Наблюдение показывает, что ЕВА изменяет процесс кристаллизации парафина, ограничивая расширение плоскости и облегчая рост в перпендикулярно направленном направлении.

Сополимеры на основе малеинового ангидрида. Сополимеры, полученные из малеинового ангидрида, также представляют собой важный класс депрессорных присадок для средних дистиллятов.

Сополимеры малеинового ангидрида с алкилметакрилатом, стиролом, винилацетатом и α -олефинами нашли применение для улучшения низкотемпературных характеристик дизельного топлива. Малеиновый

ангидрид является очень универсальным соединением, поскольку он может легко реагировать с другими соединениями и быть дериватизирован в различные химикаты с интересными свойствами. Например, этерификация полистирол-малеинового ангидрида (ПСМА) жирными спиртами может давать производные, которые растворимы в масле и могут проявлять свойства поверхностно-активных веществ. Наличие характеристик поверхностно-активных веществ, а именно гидрофобных и гидрофильных сегментов, делает полимеры интересными кандидатами на роль присадок для понижения температуры застывания. В опубликованном исследовании [102] показано, что увеличение длины алкильной боковой цепи привело к повышению эффективности в качестве присадок для улучшения текучести парафинистой сырой нефти.

Хань Ч и его коллеги [103] также исследовали производные сополимера малеинового ангидрида-винилацетата для улучшителей текучести дизельного топлива на холоде. Сополимеры уменьшили размер кристаллов воска и предотвратили образование кристаллической решетки. Оценка чередующихся производных малеинового ангидрида-винилацетата и стеарамида, показала хорошие характеристики текучести на холоде, а также высокую диспергирующую активность, что привело к снижению температуры замерзания. Хороший отклик сополимерных добавок в выбранном дизельном топливе был приписан синергетическому эффекту карбонильного кислорода малеинового ангидрида и полярных групп, оказываемых амидной функциональностью. Эффективное взаимодействие между соответствующими боковыми алкильными цепями сополимера, включенными посредством амидирования сополимера, и парафиновой фракцией также вызывает лучшую эффективность.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

По результатам рассмотрения литературного обзора можно сделать вывод: ужесточение экологических требований по содержанию серы и полициклических соединений в ДТ, ухудшило его смазывающие свойства (повышения показатель СДПИ). Для улучшения смазывающих свойств в ДТ добавляют смазывающие присадки-свободные жирные кислоты и эфиры на их основе. Добавления смазывающих присадок ухудшает антиокислительную стабильность ДТ.

Таким образом, одной из основных задач диссертационной работы являются разработка технологии получения смазывающих присадок и повышения антиокислительной стабильности ДТ.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

2.1 Объекты исследований, вспомогательные вещества и реагенты

В качестве базового объекта исследования выбрана глубокоочищенная дизельная фракция АО «ТАИФ НК» (Таблица 2.1).

Таблица 2.1 - Физико-химические свойства глубокоочищенной дизельной фракции [105]

Показатель	Норма по ГОСТ P52368-2005	Фактические показатели
1. Цетановое число, единиц, не менее	51	49
2. Плотность при 15 °С, кг/м ³	от 820 до 845	845
3. Содержание серы, мг/кг, не более вид III (Евро 5)	0,001	0,001
4. Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не менее	55,0	73,5
5. Коксуемость 10% остатка разгонки, %, не более	0,30	0,01
6. Зольность, %, не более	0,0100	0,0018
7. Содержание воды, мг/кг, не более	200	отсутствует
8. Коррозия на медной пластинке, единицы по шкале	Класс 1	Класс 1
9. Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа, не более	460	612
10. Кинематическая вязкость, при 40 °С, мм ² /с	от 2,0 до 4,5	3,6
11. Фракционный состав: при температуре 250 °С, %, не менее при температуре 350 °С, %, не более 95% (по объему) перегоняется при температуре, °С не более	65 85 360	45 95 350

В качестве сырья для получения смазывающих присадок использовали Сырое талловое масло (ТУ 20.14.7-001-32497462-2019), Диэтилентриамин (BASF, Германия), Этиленгликоль (ГОСТ 19710-83), Метанол (ГОСТ 2222-95), Пентаэритрит (ГОСТ 9286-2012), Оксанол (ТУ 2452-015-48158319-2009).

Характеристики сырья представлены в Таблицах 2.2-2.7.

Таблица 2.2 – Физико-химические свойства сырого талового масла [106]

Наименование показателей	Норма по ТУ 20.14.71-001-32497462-2019
1. Внешний вид	Маслообразный продукт коричневого или темно-коричневого цвета
2. Кислотное число, мг КОН на 1 г масла, не менее	120
3. Массовая доля смоляных кислот, %, не менее	20
4. Массовая доля неомыляемых веществ, %, не более	20
5. Массовая доля лигнина и механических примесей, %, не более	Не определяется
6. Массовая доля воды, %, не более	2
7. Массовая доля суммы жирных кислот, смоляных кислот и нейтральных веществ, %, не менее	91
8. Запах	Характерный, неприятный
9. Плотность при 30 °С, г/см ³	0,96-0,98
10. Начальная температура кипения при 5 мм рт. ст., °С, не менее	180
11. Вязкость, сПз, не хуже - при 30 °С - при 80 °С	9000 110
12. Растворимость	Продукция нерастворима в воде, растворима в органических растворителях

Таблица 2.3 – Физико-химические свойства диэтилентриамина [107]

Наименование показателя	Значение по ТУ 6-02-914-86
1. Внешний вид	Прозрачная жидкость с резким запахом
2. Молекулярная масса, г/моль	103,2
3. Содержание основного вещества, %, не менее	98,5
4. Содержание воды, %, не более	0,5
5. Аминное число мг КОН/г	1626
6. Температура плавления, °С	-39
7. Температура кипения, °С	207
8. Температура вспышки, °С	97
9. Плотность, г/см ³ при 20°С	0,952
10. Вязкость, мПа·с при 20°С	7,16
11. Содержание азота, % масс.	40,6
12. Растворимость в воде	Смешивается
13. Давление паров при 20°С, Па	37

Таблица 2.4 – Физико-химические свойства этиленгликоля [108]

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 19710-2019
1. Массовая доля этиленгликоля, %, не менее	99,8
2. Массовая доля диэтиленгликоля, %, не более	0,05 (0,10)
3. Цвет в единицах Хазена, не более в обычном состоянии после кипячения с соляной кислотой	5 20
4. Массовая доля остатка после прокаливании, %, не более	0,001
5. Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,00001
6. Массовая доля воды, %, не более	0,1
7. Массовая доля кислот в пересчете на уксусную, %, не более	0,0006 (0,001)
8. Показатель преломления при 20 °С	1,431-1,432
9. Пропускание в ультрафиолетовой области спектра, %, не менее, при длинах волн, нм: 220 275 350	75 95 99

Таблица 2.5 – Физико-химические свойства метанола [109]

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 2222-95
1. Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость без нерастворимых примесей
2. Плотность при 20 °С, г/см ³	0,791-0,792
3. Смешиваемость с водой	Смешивается с водой без следов помутнения и опалесценции
4. Температурные пределы: предел кипения, °С 99% продукта перегоняется в пределах, °С, не более	64,0-65,5 0,8
5. Массовая доля воды, %, не более	0,05
6. Массовая доля свободных кислот в пересчете на муравьиную кислоту, %, не более	0,0015
7. Массовая доля альдегидов и кетонов в пересчете на ацетон, %, не более	0,003
8. Массовая доля летучих соединений железа в пересчете на железо, %, не более	0,00001
9. Испытание с перманганатом калия, мин, не менее	60
10. Массовая доля аммиака и аминсоединений в пересчете на аммиак, %, не более	0,00001
11. Массовая доля хлора, %, не более	0,0001
12. Массовая доля серы, %, не более	0,0001
13. Массовая доля нелетучего остатка после испарения, %, не более	0,001

Продолжение Таблицы 2.5

14. Удельная электрическая проводимость, См/м, не более	$3 \cdot 10^{-5}$
15. Массовая доля этилового спирта, %, не более	0,01
16. Цветность по платино-кобальтовой шкале, единицы Хазена, не более	5

Таблица 2.6 – Физико-химические свойства пентаэритрита [110]

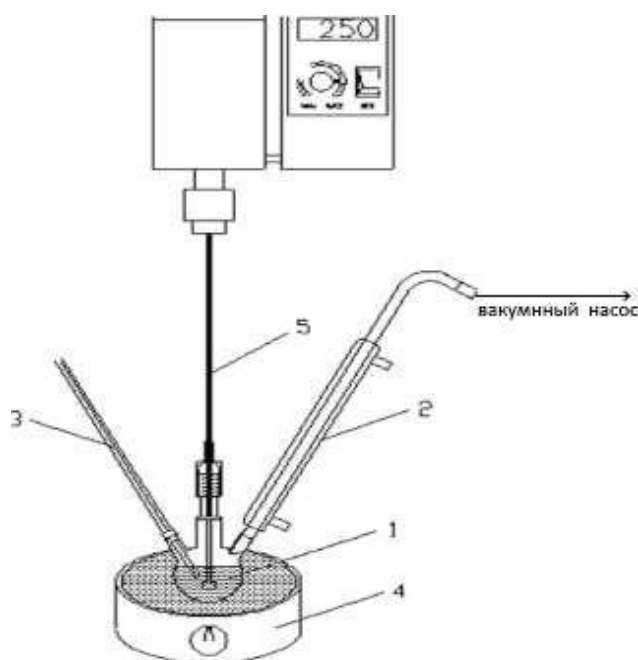
Наименование показателя	Норма по ГОСТ 9286-2012
1. Внешний вид	Белый кристаллический порошок
2. Массовая доля монопентаэритрита, %, не менее	95,0
3. Температура плавления, °С, не ниже	245
4. Массовая доля воды и летучих веществ, %, не более	0,2
5. Массовая доля золы, %, не более	0,01
6. Цветность плава по платиново-кобальтовой шкале (шкала АРНА), единицы Хазена, не более	200
7. Массовая доля гидроксильных групп, %	49,4-50,0
8. Массовая доля продукта, проходящего через сито с сеткой 01К, %, не более	Не нормируется
9. pH водного раствора пентаэритрита с массовой долей 5%	5,0-7,0

Таблица 2.7 – Физико-химические свойства оксанола [111]

Наименование показателя	Норма по ТУ 2452-015-48158319-2009
1. Внешний вид	Светло-коричневая жидкость
2. Массовая доля диметилдиоксана, %, не более	0,2
3. Эфирное число, мг КОН/г, в пределах	0,5-4,0
4. Массовая доля гидроксильных групп, %, в пределах	1,0-4,0
5. Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	130
6. Температура застывания, °С, не выше	-30
7. Плотность при 20 °С, г/см ³ , в пределах	1,02-1,12

2.2 Методика получения присадки в лабораторных условиях

Синтез сложного эфира осуществляли в трехгорлой колбе с перемешивающим устройством с системой удаления водных паров, состоящей из холодильника и вакуумного насоса (Рисунок 2.1).



1 - трехгорлая колба, 2 - обратный водяной холодильник, 3 – ртутный термометр, 4 – колбонагреватель, 5- автоматическая мешалка

Рисунок 2.1 – Лабораторная установка получения сложных эфиров и амидов ЖКТМ

Нагрев осуществляли в колбонагревателе ЛН-120, контроль температуры осуществляли с помощью ртутного термометра. Для синтеза сложного эфира в трехгорлую колбу объемом 500 мл последовательно добавляли ЖКТМ, спирт и катализатор, варьируя концентрацию катализатора и соотношение реагентов.

Применение вакуумного насоса для постоянного удаления воды во время синтеза, согласно принципу Ле Шателье-Брауна, смещает равновесие в сторону образования сложного эфира, тем самым ускоряя реакцию.

Синтез проводили в диапазоне температур 140-190 °С. Как было отмечено выше, верхний температурный предел синтеза обусловлен температурой кипения многоатомного спирта.

Синтез проводили во временном интервале от 0 до 200 мин, широкий временной интервал был выбран для определения оптимального времени синтеза, при котором будет установлен наиболее высокий выход сложного эфира.

Для определения степени превращения сырья определяли кислотное число реакционной массы, так как общеизвестно, что изменение величины кислотного числа реакционной массы в процессе этерификации прямо пропорционально концентрации эфиров, по отсутствию изменения кислотного числа реакционной массы судили о завершении процесса этерификации.

По данной методике подготовлены следующие смеси, апробированные далее и как самостоятельные присадки, так и компоненты присадок к дизельным топливам (Таблица 2.8).

Таблица 2.8 – Состав смесей присадок к ДТ

№ пп.	Состав смеси
1	Метиловый спирт : дистилятная фракция ЖКТМ
2	Этиленгликоль : дистилятная фракция ЖКТМ
3	Пентаэритрит : дистилятная фракция ЖКТМ
4	Диэтилентриамин : дистилятная фракция ЖКТМ
5	Оксанол : дистилятная фракция ЖКТМ
6	Золь-кеталь : дистилятная фракция ЖКТМ
7	Золь-кеталь : дистилятная фракция ЖКТМ
8	Золь-кеталь : олеиновая кислота

2.3 Методики аналитического контроля

2.3.1 Определение состава жирных кислот таллового масла и сложных эфиров методом газожидкостной хроматографии

Состав жирных кислот таллового масла и сложных эфиров золь-кеталя осуществляли методом ГЖХ с применением хроматографа Agilent 7890А с капиллярной колонкой HP- Innowax диаметром 0,2 мм, высотой – 30 м, толщиной слоя фазы 0,33 мкм с пламенно-ионизационным детектором; порт ввода 295 °С, термостат колонок 150–290 °С, скорость нагрева 20 °С /мин.

Обработка результатов ГЖХ осуществлялась с помощью автоматической базы поиска и идентификации NIST08 MS Library

2.3.2 Определение состава сложных эфиров ИК-спектрометрическим методом

ИК-спектры регистрировали на ИК фурье-спектрометре-«ФСМ 2201» в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹. Для регистрации ИК-спектров образцы подготавливали в виде пленок, на пластинку (KBr). Измерения проводили в диапазонах – волновых чисел 3600-3200, 1900-1500, 1400-1300, 1160-800 см⁻¹.

2.3.3 Определение состава сложных эфиров золь-кеталя методом ЯМР

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ¹H и ¹³C регистрировали на спектрометре «Bruker AM-500» (Bruker Corporation, США) с рабочими частотами 500 и 125 МГц, соответственно; растворитель – CDCl₃. Внутренним эталоном служили остаточные сигналы растворителя: δH 7,66, δC 77,0 м.д. для спектров ¹H и ¹³C, соответственно.

2.3.4 Определение сложных эфиров золь-кетала методом ХМС

Анализ реакционных масс и запись масс-спектров соединений осуществляли на аппаратно-программном комплексе «Хроматэк-Кристалл 5000М» (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия) с установленной базой NIST MS Search 2020 (National Institute of Standards and Technology, США). Условия анализа: капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, длительность анализа – 20 мин, температура источника ионов – 260 °С, температура переходной линии – 300 °С, диапазон сканирования – 30-300 Да, давление – 4,9-5,9 Па, газ-носитель – гелий, скорость нагрева – 20 °С/мин). Для получения масс-спектров соединений использовали метод ионизации электронным ударом-d6. Химические сдвиги приведены относительно сигналов растворителя.

2.3.5 Определение кислотного и аминного числа [112,113]

Кислотное число (КЧ) – это аналитический показатель, который позволяет определить количество свободных жирных кислот, присутствующих в одном грамме эфира, метод основан на титровании спиртового раствора эфира гидроксидом калия.

Средства измерения, посуда, реактивы:

- весы с наибольшим пределом взвешивания 200 г;
- коническая колба вместимостью 100 см³;
- цилиндр вместимостью 25 см³;
- спирт этиловый или изопропиловый;
- индикатор фенолфталеин, раствор в этиловом спирте с массовой долей индикатора 1%;
- стандартный водный раствор гидроксида калия 0,1 н.

Перед взвешиванием необходимо тщательно перемешать исследуемый образец. Массу тестируемого образца следует определять в зависимости от цвета и ожидаемого содержания кислоты в титруемом образце (Таблица 2.9).

Таблица 2.9 – Зависимость точности измерения КЧ от массы навески исследуемого образца

Ожидаемое содержание кислоты в массе тестируемого образца	Масса образца, г	Точность взвешивания тестируемого образца, г
<1	20	0,05
1 до 4	10	0,02
4 до 15	2,5	0,01
15 до 75	0,5	0,001
>75	0,1	0,0002

Проба исследуемой смеси объемом взвешивается на аналитических весах и смешивается с 5 мл этилового спирта (изопропилового).

В образующийся раствор добавляется 1 мл фенолфталеина, который титруется раствором едкого калия с нормальной концентрацией 0,1 н. Титрование осуществляется до появления слабо розовой окраски, которая не исчезает в течение 30 секунд.

Формула определения кислотного числа представлена ниже:

$$\text{К. Ч.} = \frac{V_{\text{KOH}} \cdot T \cdot 1000}{g},$$

где V_{KOH} – объем раствора едкого калия, пошедший на титрование, мл;

T – титр раствора едкого кали, г/мл;

g – масса исследуемой пробы, г.

Аминное число (АЧ) – это аналитический показатель, который позволяет определить количество аминного азота, присутствующего в одном грамме вещества, метод основан на титровании спиртового раствора азотсодержащего вещества водным раствором соляной кислоты.

Средства измерения, посуда, реактивы:

- весы с наибольшим пределом взвешивания 200 г;
- коническая колба вместимостью 100 см³;
- цилиндр вместимостью 25 см³;
- бюретка вместимостью 25 см³;
- индикатор бромкрезоловый зеленый, раствор в этиловом спирте с

массовой долей индикатора 0,1%;

- кислота соляная, водный раствор концентрации $c(\text{HCl}) = 0,5 \text{ моль/дм}^3$;

- спирт этиловый или изопропиловый;

- вода, дистиллированная;

Перед взвешиванием необходимо тщательно перемешать исследуемый образец. Массу тестируемого образца следует определять в зависимости от ожидаемого содержания аминного азота в титруемом образце (Таблица 2.10).

Таблица 2.10 – Зависимость точности измерения АЧ от массы навески исследуемого образца

Ожидаемое содержание аминного азота в массе тестируемого образца	Масса образца, г	Точность взвешивания тестируемого образца, г
<1	20	0,05
1 до 4	10	0,02
4 до 15	2,5	0,01
15 до 75	0,5	0,001
>75	0,1	0,0002

Навеску помещают в коническую колбу и растворяют в 20 см^3 этилового (изопропилового спирта). Добавляют 5-6 капель индикатора бромкрезолового зеленого и титруют раствором соляной кислоты до перехода окраски в желтый.

Аминное число (X) в мг KOH/г вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V \cdot 28,5 \cdot K}{m}$$

где, V – объем раствора соляной кислоты концентрации $0,5 \text{ моль/дм}^3$, израсходованного на титрование, см^3 ;

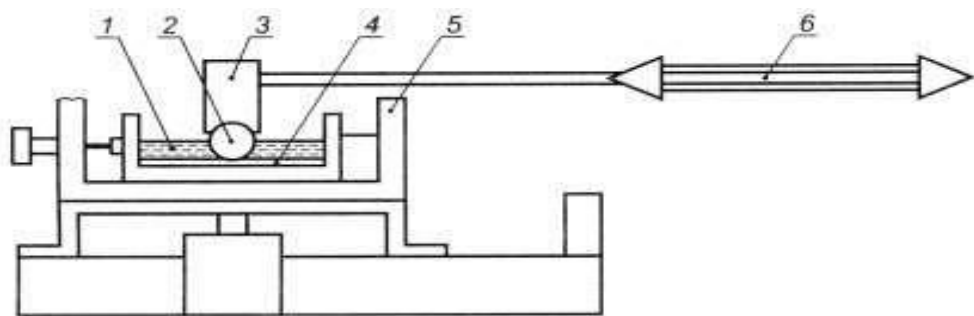
28,05 – количество KOH, соответствующее 1 см^3 раствора соляной кислоты концентрации точно $0,5 \text{ моль/дм}^3$, г.;

K – поправочный коэффициент к раствору соляной кислоты концентрации $0,5 \text{ моль/дм}^3$;

m – масса исследуемой пробы, г.

2.3.6 Определение смазывающей способности [114]

Анализ смазочной способности дизельного топлива (ДТ) проводили в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 12156-1-2006, используя методику испытания на аппарате HFRR («High-Frequency Reciprocating Rig»), схема которого представлена на Рисунке.2.2.



1 - резервуар топлива; 2 - шарик; 3 - нагрузка; 4 - пластина; 5 - нагреватель;
6 - направление возвратно-поступательного движения

Рисунок 2.2 – Схема аппарата HFRR

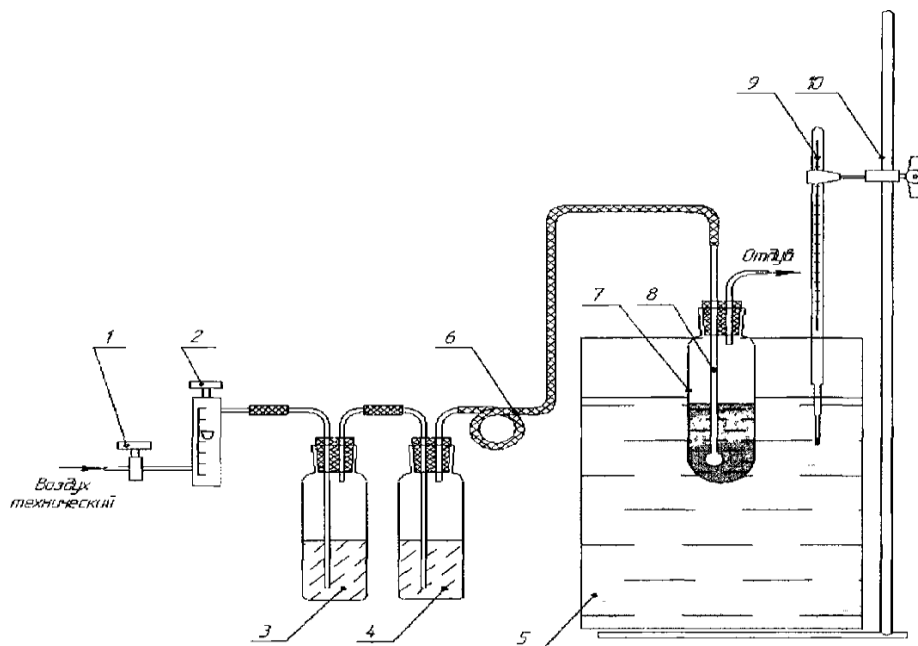
Образец ДТ объемом 2 куб. см помещали в резервуар аппарата, поддерживающий постоянную температуру. Металлический шар, прижимаемый к горизонтальной металлической пластине и погруженный в топливо в месте контакта, совершал возвратно-поступательное движение с установленной частотой и длиной хода в течение 75 минут.

После окончания теста шарик и держатель последовательно промывались по схеме «толуол – ацетон – толуол» и очищались в ультразвуковой ванне. Затем после сушки пятно износа отмечалось маркером, а его размеры измерялись под электронным микроскопом.

Окончательный диаметр пятна износа рассчитывался по формуле $D=(x+y)/2$, где x – размер пятна износа, перпендикулярный к направлению возвратно-поступательного движения, мкм.; y – размер пятна износа, параллельный направлению возвратно- поступательного движения, мкм.

2.3.7 Определение окислительной стабильности дизельного топлива

Для исследования окислительной способности дизельного топлива использовали метод ускоренного окисления. Процесс окисления топливной смеси с добавлением присадки проводился в цилиндрическом реакторе, помещённом в масляный термостат, посредством продувки воздухом при температуре 105 °С (Рисунок 2.3).



1 – вентиль; 2 – расходомер ротационный; 3 – склянка с силикагелем;
4 – склянка с цеолитом; 5 – термостат электрический; 6 – трубка
резиновая; 7 – ампула; 8 – барботёр шариковый; 9 – термометр
контрольный; 10 – штатив

Рисунок 2.3 – Метод ускоренного окисления

Затем с помощью УФ-спектроскопии на цифровом спектрофотометре PD-303UV в видимом спектральном диапазоне измеряли изменение оптической плотности образцов дизельного топлива в присутствии присадок, отобранных из ампулы 7 (Рисунок 2.3). Для проведения экспериментов использовали кюветы типа № С1 (используются в видимом диапазоне длин

волн 400-700 нм) с толщиной рабочего слоя 0,5 см, оптическую плотность (А) измеряли относительно гексана.

2.3.8 Определение седиментационной устойчивости дизельного топлива

Критерий «седиментационная устойчивость» отсутствует в требованиях, предъявляемых к дизельным топливам ГОСТом Р 52368. Действующий ГОСТ Р 52368 контролирует температуру помутнения и предельную температуру фильтруемости и не учитывает изменение дизельного топлива при незначительном охлаждении, в результате чего происходит расслоение топлива с образованием осадка из зарождающихся кристалликов парафина. В России отсутствуют утверждённые методики определения седиментационной устойчивости дизельных топлив.

Для анализа дизельного топлива использовались следующие методики:

- Aral shortsediment-test [115];
- методика определения седиментационной устойчивости топлива при отрицательных температурах (по СТО 11605031-041-2010 АО «ВНИИ НП») [115].

Метод «Aral shortsediment-test» базируется на следующем подходе: образцы дизельного топлива (ДТ) охлаждают в герметичных цилиндрах в течение 8 часов до температуры минус 17 °С, после чего их оставляют при такой температуре на протяжении 64 часов. Затем из каждого образца топлива извлекаются верхний слой (80% от общего объёма) и нижний слой (20% от общего объёма). Нижний слой топлива нагревают до 45 °С и оставляют на протяжении одного часа при этой температуре, чтобы добиться равномерности. Далее топливо охлаждают до комнатной температуры. Через 24 часа определяют температуры помутнения и предельной фильтруемости в образцах, взятых из верхнего и нижнего слоев.

Если разница между температурами помутнения и предельной фильтруемости в исходном образце (до охлаждения) и 20%-го остатка превышает 2 °С, то считают, что топливо нестабильно.

Методика АО «ВНИИ НП» аналогична тесту «Aral shortsediment-test», за исключением времени выдержки. В данной методике время равно 16 часам против 64 часов у теста «Aral shortsediment-test».

2.3.9 Стандартные методы исследований дизельного топлива и сложных эфиров

В таблице 2.11 приведены стандартные методы исследования применяемые при выполнении диссертационного исследования.

Таблица 2.11 – Стандартные методы исследований

Наименование показателя	Метод испытания
1. Определение цетанового числа	ГОСТ 52709
2. Определение температуры застывания	ГОСТ 20207-74
3. Определение плотности нефтепродуктов пикнометром	ГОСТ 3900-85
4. Определение содержания ароматических углеводородов	ГОСТ 6994-74
5. Определение коррозионности топлива на медной пластинке	ГОСТ 6321-79
6. Определение фракционного состава	ГОСТ 2177-99
7. Определение содержания механических примесей в нефтепродуктах	ГОСТ 6370-83
8. Определение содержания воды в нефтепродуктах	ГОСТ 6307
9. Определение температуры вспышки нефтепродуктов в закрытом тигле	ГОСТ 6356
10. Определение фактических смол в нефтепродуктах	ГОСТ 8489
11. Определение содержания серы в нефтепродуктах	ГОСТ Р 51947-2002, ISO 8754
12. Определение коэффициента фильтруемости дизельного топлива	ГОСТ 19006-73
13. Определение кинематической вязкости	ГОСТ 33-82
14. Определение йодного числа	ГОСТ 2070
15. Определение кислотности	ГОСТ 5985
16. Определение температуры помутнения	ГОСТ 5066
17. Определение содержание воды	ГОСТ 9949-76
18. Определение числа омыления	ГОСТ 5478-2014
19. Определение цвета	ГОСТ 19266-79

ГЛАВА 3 ПОЛУЧЕНИЕ НА ОСНОВЕ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА ПРИСАДОК К ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВАМ

В данной главе представлены и обсуждены основные результаты по синтезу и применению сложноэфирных присадок к ДТ, произведена оценка влияния веществ и композиций на качество и эксплуатационные характеристики ДТ.

3.1 Получение компонентов присадок на базе кислот таллового масла сложных эфиров, их строение и свойства

Ранее упоминалось (Глава 1), что часто в качестве добавок применяют жирные кислоты, включая кислоты таллового масла, которые являются продуктом переработки древесины. Талловое масло, так же успешно применяют в синтезе различных продуктов для нефтегазовой отрасли (ингибиторы коррозии, эмульгаторы, деэмульгаторы) [116,117].

Талловое масло содержит смоляные кислоты (до 30%). Смоляные (дитерпеновые) кислоты представляют собой природные карбоновые кислоты, преимущественно с общей формулой $C_{19}H_{27-31}COOH$ и молекулярной массой около 300 единиц [16]. Высокая концентрация смоляных кислот в топливе зачастую негативно влияет на его качество, способствуя образованию нагара и засорению форсунок. Поэтому большое количество этих веществ в добавках может приводить к нежелательным последствиям, вплоть до поломки двигателя.

Для повышения эффективности присадок на основе талловых масел можно использовать их производные, такие как амиды, эфиры и другие подобные соединения.

На первом этапе эксперимента осуществляли предварительную подготовку сырого таллового масла, заключающуюся в его перегонке и

удалению смоляных кислот при 200-230 °С и остаточном давлении 7 мм рт. ст.

Полученный дистиллят в течение 2-х часов отстаивали, при стоянии дистиллята выпадали смоляные кислоты, которые затем удаляли фильтрованием, выход продукта составил 70% масс.

Для полученной фракции были определены физико-химические характеристики (Таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Физико-химические характеристики дистиллятной фракции ЖКТМ 200-230 °С

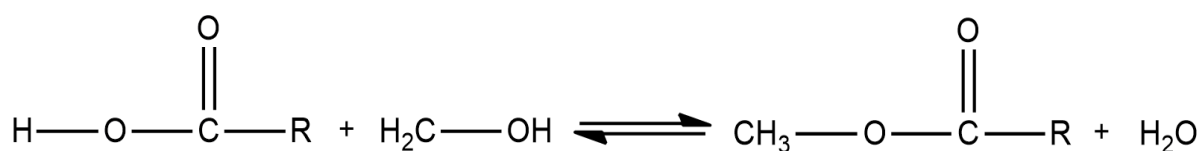
Наименование показателя	Значение
1. Внешний вид	Жидкость светло- коричневого цвета
2. Цвет по йодометрической шкале, мг I ₂ /100 см ³	80
3. Кислотное число, мг КОН / г	202
4. Число омыления, мг КОН / г	210

По результатам Таблицы 3.1 видно, что кислотное число у выделенной фракции по сравнению с сырым талловым маслом увеличилось с 120 до 202 мг КОН/г, что позволяет свидетельствовать о том, что фракция содержит только ненасыщенные жирные кислоты (для сравнения КЧ олеиновой кислоты 202 мг КОН/г).

На следующем этапе эксперимента получали сложные эфиры на основе подготовленной дистиллятной фракции (ЖКТМ) и следующих компонентов:

- 1) метиловый спирт : дистиллятная фракция ЖКТМ;
- 2) этиленгликоль : дистиллятная фракция ЖКТМ;
- 3) пентаэритрит : дистиллятная фракция ЖКТМ.

Для определения состава дистиллятной фракции ЖКТМ методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) (пп. 2.3.1), полученные жирные кислоты (в составе ЖКТМ) переводили в легколетучие метиловые эфиры взаимодействием их с метанолом согласно следующей схеме [119]:



$\text{R}=\text{C}_{18}\text{H}_{32}; \text{C}_{15}\text{H}_{30}; \text{C}_{16}\text{H}_{30}; \text{C}_{20}\text{H}_{33}.$

В круглодонную колбу помещали в расчетных количествах метиловый спирт, ЖКТМ и катализатор H_2SO_4 (конц.) в количестве 2% масс. на смесь ЖКТМ+ CH_3OH (Таблица 3.2), соединяли колбу с обратным холодильником и нагревали смесь до температуры 65 °С. Следили за ходом реакции титриметрическим методом, определяя расходование ЖКТМ по динамическому изменению кислотного числа.

Таблица 3.2 – Получение сложных метиловых эфиров ЖКТМ

Исходные реагенты	m, г	%масс.	Условия процесса		Продукты	m, г	%масс.
			T, °C	τ, мин			
1.ЖКТМ	300	88	65	170	1.Метиловые эфиры ЖКТМ	296	87
					2.Вода	40	12
					3.Потери	4	1
2.Метанол	40	12					
	340	100				340	100

Процесс синтеза завершался, когда кислотное число реакционной массы достигало значения менее 5 мг КОН/г, что соответствовало конверсии жирных кислот более 85%. После этого обратный холодильник заменялся прямым, и избыток спирта вместе с реакционной водой отгоняли при температуре 95-105 °С и остаточном давлении 0,6-0,8 атм. Смесь метиловых эфиров нейтрализовалась 25 % раствором Na_2CO_3 до достижения кислотного числа эфира не более 0,1 мг КОН/г. После нейтрализации раствором Na_2CO_3 , реакционную массу повторно вакууммировали для удаления остатков нейтрализующего раствора при остаточном давлении 0,6-0,8 атм. до достижения постоянного веса, выход составил 87% масс.

Синтезированные метиловые эфиры жирных кислот таллового масла характеризовали по основным показателям (Таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Характеристика метиловых эфиров ЖКТМ

Наименование показателя	Значение
1. Внешний вид	Маслянистая жидкость тёмно-жёлтого цвета
2. Плотность, кг/м ³	865
3. Кислотное число, мг КОН/г	0,25
4. Вязкость при 40°C, мм ² /с	20
5. Температура застывания, °C	минус 5

По результатам Таблицы 3.3 видно, что кислотное число полученного сложного эфира составляет 0,25 мг КОН/г, что свидетельствует о полной конверсии жирной кислоты таллового масла.

Компонентный состав смеси полученных метиловых эфиров фракции ЖКТМ определяли методом ГЖХ по п.2.3.1 (Рисунок 3.1).

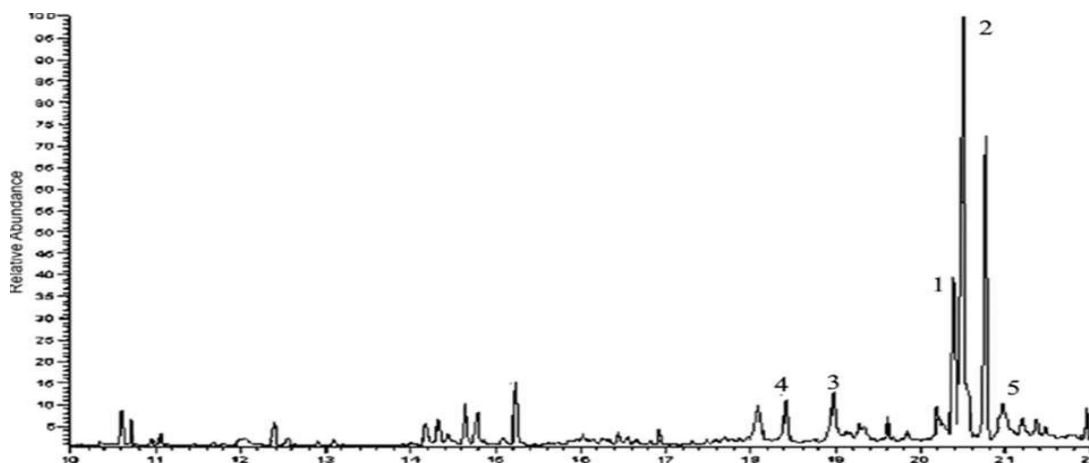


Рисунок 3.1 – ГЖ-хроматограмма метиловых эфиров ЖКТМ

Обработка результатов ГЖХ, с помощью автоматической базы поиска и идентификации NIST08 MS Library, позволила установить перечень основных компонентов смеси метиловых эфиров ЖКТМ (Таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Основные компоненты смеси метиловых эфиров фракции ЖКТМ

Наименование	Структурная формула	%масс.
1. Метиловый эфир олеиновой кислоты	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	58
2. Метиловый эфир линолевой кислоты	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	35
3. Метиловый эфир пентадекановой кислоты	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{C}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2
4. Метиловый эфир пальмитиновой кислоты	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{C}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3
5. Прочие	-	2

Строение полученных эфиров ЖКТМ было подтверждено ИК-спектром (Рисунок 3.2).

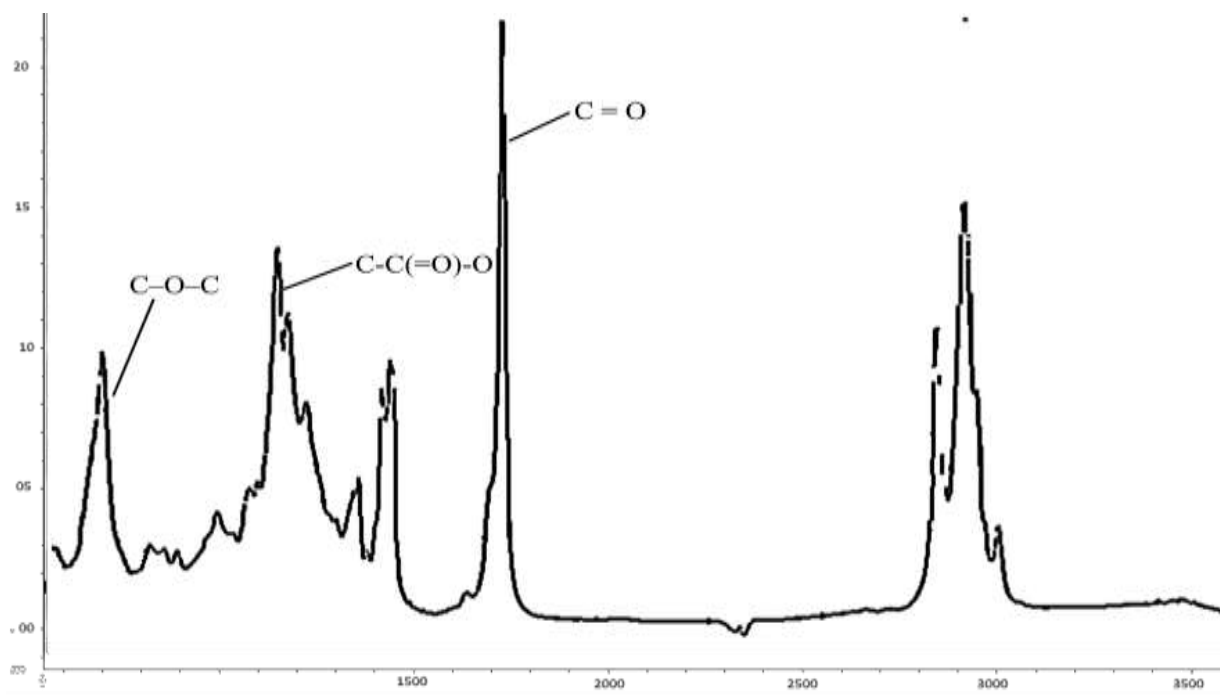


Рисунок 3.2 - ИК-спектрограмма метиловых эфиров ЖКТМ

Пик поглощения при 1737 см^{-1} соответствует валентным колебаниям карбонильной группы в сложных эфирах, тогда как пик при 1173 см^{-1} обусловлен колебаниями эфирной группы C-O-C. Пик в районе 1200 см^{-1} относится к валентным колебаниям C-C(=O)-O, что подтверждает связь данного пика с эфирной группой.

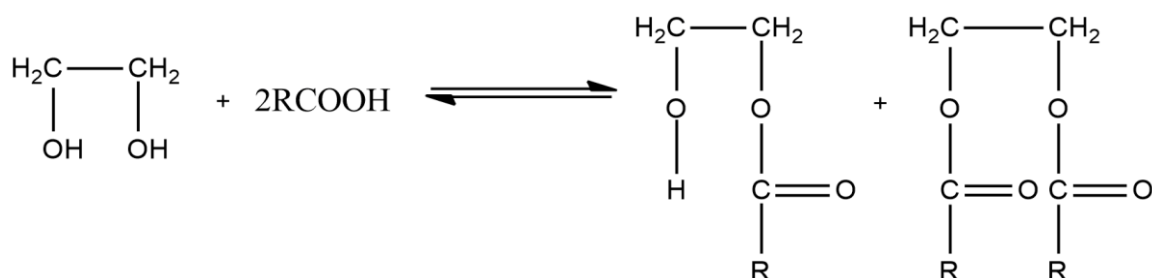
В результате лабораторного синтеза были получены сложные эфиры метанола и ЖКТМ с выходом 87 %. По результату ГЖХ анализа установлено, что основными компонентами сырого талового масла являются олеиновая и линолевая кислота. Структура синтезированных сложных эфиров ЖКТМ и метанола была изучена и подтверждена ИК-спектрометрическим анализом

Как было отмечено [35], от выбора спирта зависит температура процесса переэтерификации. Традиционное использование этанола и метанола позволяют вести процесс в диапазоне $70\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$, то есть при температурах кипения данных спиртов. Кроме того, для работы с метанолом требуется специальное разрешение, а этанол является строго учетным для работы, с ним так же требуется отдельное разрешение и подключение к единой государственной автоматизированной информационной системе, предназначенной для государственного контроля над объёмом производства и оборота этилового спирта, что значительно увеличивает расходы и администрирование при использовании метилового и этилового спирта.

Бутиловый и изопропиловый спирт, несмотря на доступность, имеют ограниченный объем производства, а также высокую стоимость

В литературе отсутствует упоминание об этерификации жирных кислот таллового масла с использованием многоатомных спиртов. Типичным многоатомным спиртом является этиленгликоль и пентаэритрит. Они имеют температуру кипения $197,3$ и $276\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответственно, что позволяет проводить синтез сложного эфира при высоких температурах. Этиленгликоль и пентаэритрит коммерчески доступны и для работы с ними не требуется специального разрешения.

Сложные моно- и диэфиры этиленгликоля (Таблица 2.4) получали его взаимодействием с ЖКТМ (Таблица 3.5) по схеме:



$\text{R} = \text{C}_{18}\text{H}_{32}, \text{C}_{15}\text{H}_{30}, \text{C}_{16}\text{H}_{30}, \text{C}_{20}\text{H}_{32}$.

В отличие от синтеза с использованием метанола, вовлечение в реакцию этиленгликоля позволило удалить летучие компоненты и остатки влаги вакуумным насосом при остаточном давлении $P=0,6 - 0,8$ атм. до момента стабилизации массы сложного эфира. Синтез проводили в одном реакционном объеме без выделения моноэфира (Таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Получение сложных моно- и диэфиров ЖКТМ и этиленгликоля

Исходные реагенты	m, г	%масс.	Условия процесса		Продукты	m, г	%масс.
			T, °C	τ, мин			
1. ЖКТМ	283	83	65	170	1. Эфиры ЭГ и ЖКТМ	289	85
					2. Вода	50	14
					3. Потери	3,4	1
2. Этиленгликоль	57	17				340	100
	340	100				340	100

Процесс синтеза завершался после того, как кислотное число реакционной массы становилось меньше 4 мг КОН/г, что свидетельствовало о конверсии жирных кислот свыше 85%. Полученные моно- и диэфиры этиленгликоля и жирных кислот таллового масла подвергались нейтрализации 25 % раствором Na_2CO_3 до тех пор, пока кислотное число эфира не опускалось до уровня не более 0,1 мг КОН/г. После нейтрализации раствором Na_2CO_3 , реакционную массу повторно вакуумировали для удаления остатков

нейтрализующего раствора при остаточном давлении 0,6-0,8 атм. до достижения постоянного веса.

Синтезированные эфиры этиленгликоля и жирных кислот таллового масла характеризовали по основным показателям (Таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Характеристика эфиров ЖКТМ и этиленгликоля

Наименование показателя	Значение
1. Внешний вид	Маслянистая жидкость темно-желтого цвета
2. Плотность, кг/м ³	870
3. Кислотное число, мг КОН/г	0,25
4. Вязкость при 40°C, мм ² /с	20
5. Температура застывания, °C	минус 10

Структура полученных эфиров этиленгликоля и жирных кислот таллового масла была подтверждена методом инфракрасной спектроскопии (пп. 2.3.2).

На ИК-спектре (Рисунок 3.3) отсутствуют пики поглощения в диапазоне 1685–1687 см⁻¹, что характерно для валентных колебаний карбонильных групп в алифатических карбоновых кислотах.

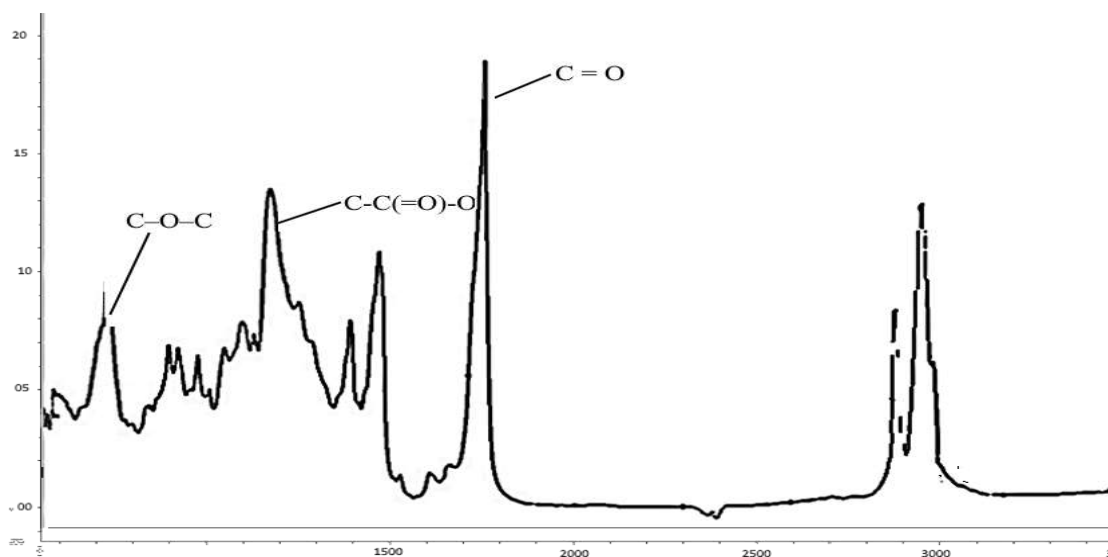
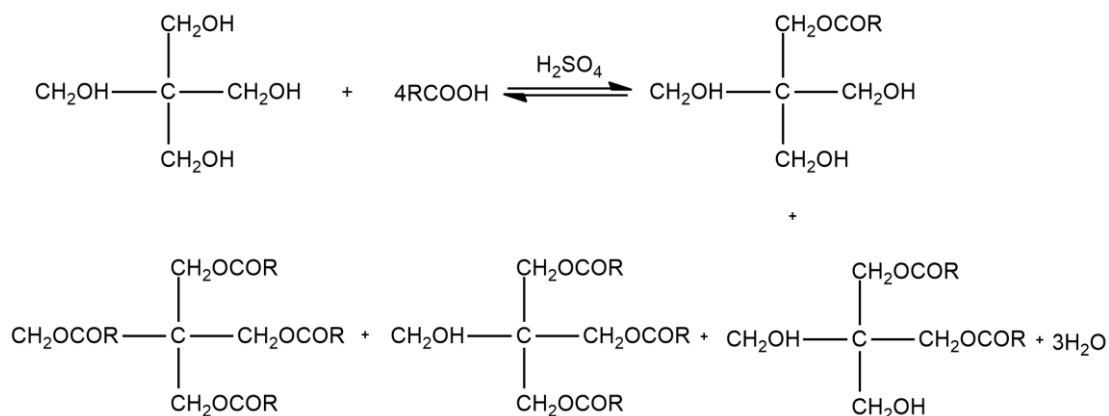


Рисунок 3.3 – ИК-спектрограмма эфиров ЖКТМ и этиленгликоля

Пик поглощения при 1737 см^{-1} соответствует валентным колебаниям карбонильной группы в сложных эфирах. Интенсивная полоса около 1200 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями связи $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$, тогда как пик при 1173 см^{-1} относится к колебаниям эфирной группы $\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

В результате лабораторного синтеза были получены сложные эфиры этиленгликоля и ЖКТМ с выходом 85% масс., ИК-спектроскопическим анализом была исследована их структура.

Сложные эфиры пентаэритрита получали взаимодействием тетраола и ЖКТМ по следующей схеме:



Синтез эфиров пентаэритрита и дистиллятной фракции ЖКТМ проводили согласно материальному балансу (Таблица 3.7) в аналогичных условиях, как и с применением этиленгликоля, также в одном реакционном объеме без разделения моно-, ди-, три- и тетраэфиров.

Таблица 3.7 – Получение моно-, ди-, три- и тетраэфиров ЖКТМ и пентаэритрита

Исходные реагенты	m, г	% масс.	Условия процесса			Продукты	m, г	% масс.
			T, °C	τ, мин	P, атм.			
1.ЖКТМ	236	69	170	170	-0,6	1. Эфиры пентаэритрита и ЖКТМ	299	88
2. Пентаэритрит	104	31				2. Вода	41	12
	340	100					340	100

Синтезированные эфиры пентаэритрита и ЖКТМ характеризовали по основным параметрам (Таблица 3.8.)

Таблица 3.8 – Характеристика эфиров ЖКТМ и пентаэритрита

Наименование показателя	Значение
1. Внешний вид	Маслянистая жидкость темно-желтого цвета
2. Плотность, кг/м ³	950
3. Кислотное число, мг КОН/г	0,25
4. Вязкость при 40°C, мм ² /с	20
5. Температура застывания, °C	20

Строение полученных эфиров было подтверждено ИК-спектроскопическим анализом (Рисунок 3.4).

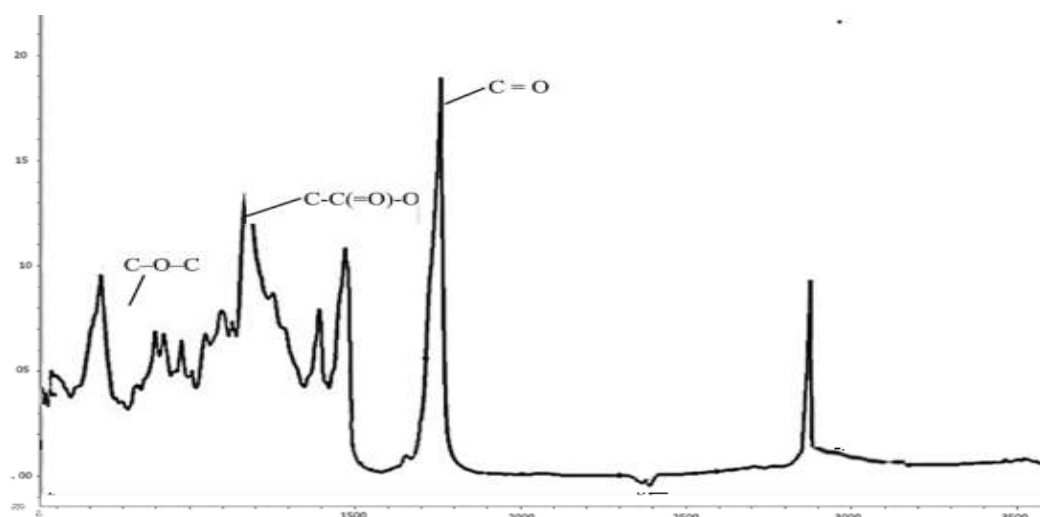


Рисунок 3.4 – ИК-спектрограмма эфиров ЖКТМ и пентаэритрита

В ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения в областях 1685–1687 см⁻¹ и 1740-1650 см⁻¹, которые обычно наблюдаются у карбоновых кислот. Полоса поглощения при 1735 см⁻¹ указывает на наличие колебаний связи C=O, а интенсивная полоса в районе 1200 см⁻¹ вызвана валентными колебаниями эфирной группы C-C(=O)-O. Поглощение при 1173 см⁻¹ соответствует колебаниям эфирной группы C-O-C. Кроме того, отсутствует полоса поглощения в области 3500 см⁻¹, которая характерна для

гидроксильных групп С-ОН.

В результате лабораторного синтеза были получены сложные эфиры пентаэритрита и ЖКТМ с выходом 88% масс., ИК-спектроскопическим анализом была исследована их структура.

На следующем этапе эксперимента для уменьшения времени реакции при получении сложных эфиров осуществляли выбор катализатора. Была изучена этерификация ЖКТМ метанолом, этиленгликолем и пентаэритритом в присутствии HCl и КУ-2-8, вместо H₂SO₄. За ходом реакции следили титриметрическим методом по изменению кислотного числа. Результаты эксперимента представлены в Таблице 3.9.

В результате лабораторной работы были синтезированы эфиры ЖКТМ и следующих спиртов: метанола, этиленгликоля, пентаэритрита. Была изучена этерификация ЖКТМ метанолом, этиленгликолем и пентаэритритом в присутствии HCl и КУ-2-8, вместо H₂SO₄. За ходом реакции следили титриметрическим методом по изменению кислотного числа (Таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Влияние катализаторов H₂SO₄, HCl и КУ-2-8 на время реакции

Наименование катализатора	% масс.	Время реакции, мин	Наименование синтезируемых эфиров		
			Метилловые эфиры ЖКТМ	Эфиры ЭГ и ЖКТМ	Эфиры пентаэритрита и ЖКТМ
			Кислотное число, мг КОН/100 г		
1.Серная кислота H ₂ SO ₄	2	0	202		
		100	9	15	13
		170	4	4	3
2.Соляная кислота HCl	2	0	202		
		130	38	40	39
		200	30	32	31
3.Катионит КУ-2-8	2	0	202		
		100	6	7	5
		120	4	4	4

Судя по полученным данным (Таблица 3.9), использование катионита в качестве катализатора позволяет сократить время реакции, в сравнении с серной кислотой.

Несмотря на высокую каталитическую активность катионита, использование его в малотоннажном периодическом процессе затруднительно из-за необходимости по завершению синтеза тщательно удалять катионит из конечного продукта, так как остатки катионита могут попасть в дизельное топливо и, как следствие, быть виновником повреждения топливной системы.

Для удаления катионита после синтеза требуется стадия очистки последнего, что удорожает процесс и сводит на нет все преимущества синтеза с использованием вакуума.

При использовании соляной кислоты в качестве катализатора кислотное число получаемых эфиров достигло значения 30 мг КОН/100 г за 200 минут при необходимых 4 мг КОН/100 г. Низкую эффективность катализатора соляная кислота можно объяснить ее высокой летучестью (температура кипения соляной кислоты 48 °C). В ходе опытов было исследовано влияние дозировки катализатора серная кислота на время реакции. Дозировка катализатора была увеличена с 2% до 3% и 5%. При увеличении дозировки катализатора (серной кислоты) с 2% до 3% время реакции уменьшается незначительно со 170 минут до 160 минут для всех синтезируемых эфиров, при увеличении дозировки серной кислоты с 2% до 5% кислотное число за отведённое время на синтез в 200 минут не достигло значения 4 мг КОН/100 г, что можно объяснить тем, что повышенная дозировка серной кислоты приводит к разложению спирта (метанола, этиленгликоля, пентаэритрита).

Таким образом, для процесса этерификации дистилятной фракции ЖКТМ метанолом, этиленгликолем и пентаэритритом в присутствии катализаторов – HCl, КУ-2-8 и H₂SO₄, наилучшие результаты по времени реакции получены при использовании катионита КУ-2-8, но из-за необходимости удалять катионит из конечного продукта, доступным является использование H₂SO₄ в дозировке 2% масс. в качестве катализатора, но при этом увеличивается время реакции со 120 минут (КУ-2-8) до 170 минут (H₂SO₄).

3.2 Добавление сложных эфиров к дизельным топливам и оценка смазывающей способности полученных композиций

Увеличение глобального спроса на дизельное топливо (ДТ) в индустриально развитых странах, связанное с растущим применением дизельных двигателей благодаря их преимуществам перед бензиновыми аналогами, приводит к повышению требований к эксплуатационным и экологическим характеристикам ДТ [1-4]. Одновременно с увеличением объёмов производства ДТ возникает острая необходимость поиска способов снижения вредных выбросов при его сгорании, что тесно связано с улучшением качества выпускаемого ДТ.

На сегодняшний день производство высококачественного ДТ невозможно без удаления полиароматических и некоторых гетероатомных соединений на этапе очистки, однако этот процесс может негативно сказаться на эксплуатационных характеристиках ДТ [5-7].

Как следует из Таблицы 2.10, величина скорректированного диаметра пятна износа, отражающая смазывающие свойства исследуемого базового топлива, превышает допустимый уровень в 460 мкм и достигает 612 мкм.

Цетановое число (воспламеняемость) также оказывается ниже допустимого значения в 51 единицу, составляя всего 49 единиц.

Для улучшения показателей СДПИ и цетанового числа в исходное глубокоочищенное дизельное топливо АО «ТАИФ НК» вводили полученные присадки: метиловые эфиры ЖКТМ; сложные эфиры этиленгликоля и ЖКТМ; сложные эфиры пентаэритрита и ЖКТМ.

Определяли характеристики полученных ДТ с присадками, результаты представлены в Таблицах 3.10 - 3.12. Из Таблицы 3.10 видно, что добавление метиловых эфиров жирных кислот таллового масла в дизельное топливо приводит к увеличению цетанового числа с 49 до 54 единиц, небольшому росту кинематической вязкости с 2,7 до 2,8 мм²/с и плотности до 853 кг/м³.

Таблица 3.10 – Физико-химические свойства дизельного топлива с присадкой - метиловыми эфирами ЖКТМ

Наименование показателя	Концентрация присадки, %			
	0	0,5	1	1,5
1. Плотность при 15°C, кг/м ³	845	846	849	853
2. Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	2,70	2,72	2,75	2,80
3. Йодное число, г I ₂ /100 г	0,39	0,46	0,88	1,20
4. Кислотное число, мг КОН/100 г	0,22	0,39	0,66	0,88
5. Температура застывания, °C	-12	-12	-14	-15
6. Цетановое число, ед.	-12	-12	-14	-15
7. Диаметр пятна износа, мкм	612	440	410	390

Диаметр пятна износа уменьшается с 612 до 390 мкм (при содержании 1,5% масс.). Рост йодного числа с 0,39 до 1,2 г I₂/100 г (при введении 1,5% масс.) указывает на снижение химической стабильности дизельного топлива.

Таблица 3.11 – Физико-химические свойства дизельного топлива с присадкой - со сложными эфирами этиленгликоля и ЖКТМ

Наименование показателя	Концентрация присадки, %			
	0	0,5	1	1,5
1. Плотность при 15°C, кг/м ³	845	850	855	860
2. Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	2,70	2,80	2,90	3,10
3. Йодное число, г I ₂ /100 г	0,39	0,40	0,70	1,90
4. Кислотное число, мг КОН/100 г	0,22	0,39	0,66	0,88
5. Температура застывания, °C	-12	-12	-12	-15
6. Цетановое число, ед.	49	50	51	53
7. Диаметр пятна износа, мкм	612	410	380	360

По результатам Таблицы 3.11 видно, что после добавления эфиров этиленгликоля и жирных кислот таллового масла в дизельное топливо отмечается рост цетанового числа с 49 до 53 единиц, небольшое увеличение кинематической вязкости с 2,70 до 3,10 мм²/с и уменьшение диаметра пятна износа с 612 до 360 мкм (при введении 1,5% масс. присадки). Увеличение йодного числа с 0,39 до 1,90 г I₂/100 г указывает на повышение содержания непредельных углеводородов и ухудшение химической стабильности дизельного топлива.

Таблица 3.12 – Физико-химические свойства дизельного топлива с присадкой - со сложными эфирами пентаэритрита и ЖКТМ

Наименование показателя	Концентрация присадки, %			
	0	0,5	1	1,5
1. Плотность при 15°C, кг/м ³	845	860	872	880
2. Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	2,70	2,90	3,00	3,10
3. Йодное число, г I ₂ /100 г	0,26	0,46	0,88	1,70
4. Кислотное число, мг КОН/100 г	0,39	0,39	0,66	0,88
5. Температура застывания, °C	-12	-12	-14	-15
6. Цетановое число, ед.	49	51	53	53
7. Диаметр пятна износа, мкм	612	440	410	390

Результаты введения эфира пентаэритрита и жирных кислот таллового масла в дизельное топливо (Таблица 3.12) показывают повышение цетанового числа с 49 до 53 единиц, увеличение кинематической вязкости с 2,7 до 2,8 мм²/с и плотности до 880 кг/м³, а также уменьшение диаметра пятна износа с 612 до 390 мкм (при массовой доле 1,5%). Рост йодного числа с 0,39 до 1,70 г I₂/100 г указывает на увеличение количества непредельных углеводородов и ухудшение химической стабильности дизельного топлива.

Следует отметить, что сложные эфиры пентаэритрита и ЖКТМ при нормальных условиях представляют собой твердые вещества, требующие дополнительного разогрева при применении, что делает их нетехнологичными для применения в качестве смазывающей присадки.

Все сложноэфирные присадки, введенные в дизельное топливо, не ухудшают его физико-химические показатели. Дизельное топливо соответствует требованиям ГОСТ Р52368-2005.

Присадки скорректировали величину цетанового числа, доведя ее до нормы. Влияние присадки на цетановое число дизельного топлива объясняется наличием разветвленных углеродных цепей и уровнем ненасыщенности жирной кислоты, что подтверждается литературными данными: насыщенные жирные кислоты их эфиры характеризуются высоким цетановым числом; например, цетановое число метилового эфира миристиновой кислоты (C14:0) составляет 66 единиц, пальмитиновой (C16:0)

– 75 единиц, стеариновой (C18:0) – 87 единиц [59].

Дизельное топливо со всеми синтезированными сложными эфирами в концентрациях 0,5% масс., 1,0% масс., 1,5% масс. соответствуют требованиям ГОСТа [2.1] по показателю «Смазывающая способность».

3.3 Оценка окислительной способности дизельных топлив, содержащих смазывающую добавку, и пути повышения антиокислительной стабильности

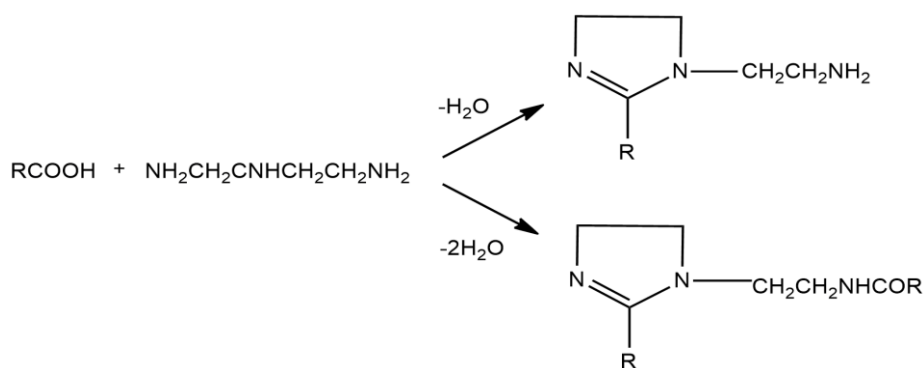
Согласно исследованиям [94-100], стабильность различных типов дизельного топлива определяет их способность сохранять неизменными свои рабочие характеристики при хранении, транспортировке и использовании, включая условия нагрева в системе впуска двигателя. Эта характеристика имеет особое значение, так как дизельное топливо играет ключевую роль в народном хозяйстве. С химической стороны, окисление топлива - это сложный многостадийный процесс, зависящий от состава топлива, условий его хранения, свойств материалов, с которыми оно взаимодействует, доступа кислорода и других факторов.

В результате исследования композиций сложных эфиров метанола, этиленгликоля, пентаэритрита в составе дизельного топлива (п. 3.2) обнаружено их отрицательное влияние на антиокислительную стабильность ДТ. Было установлено, что добавление этих присадок в концентрации 1500 г/тонну вызывает изменение йодного числа с 0,39 до 1,2 - 1,9 г I₂/100 г для всех синтезированных эфиров. Влияние присадки на антиокислительную стабильность ДТ увеличивается с повышением ее концентрации в системе. Такое влияние противоизносной присадки связано с присутствием в ее составе органических кислот, которые ускоряют разложение гидропероксидов, возникающих в процессе окисления углеводородов, составляющих часть ДТ [91].

Для предотвращения или уменьшения интенсивности окислительных процессов, вызывающих образование смол в ДТ с низким и ультранизким содержанием серы, часто используют добавки на основе аминов [91,92]. Одним из примеров таких присадок является «Агидол-3», содержащий в своем составе третичные амины. Как известно, амины способны нейтрализовать карбоновые кислоты и другие продукты окисления, тем самым стабилизируя ДТ.

В этой связи следующим этапом экспериментальных исследований явилось получение антиокислительного азотсодержащего компонента присадки к дизельному топливу, которую получали путем взаимодействия дистилятной фракции ЖКТМ и диэтилентриамина (ДЭТА) (Таблица 2.3, п.2.1).

Азотсодержащую антиокислительную присадку получали путем реакции ЖКТМ и ДЭТА (п. 2.2) (Таблица 3.14). Реакция происходила в условиях равнозначных концентраций реагентов. В результате синтеза были созданы смеси гетероциклических амидов (ГАМ)-1-амино-2-алкил(алкенил)имидазолин (III) и 1-амидо-2-алкил(алкенил)имидазолин (IV), соответственно:



R = C₁₈H₃₂; C₁₅H₃₀; C₁₆H₃₀; C₂₀H₃₃.

Синтез осуществляли согласно методике п.2.2. Синтез завершали, когда кислотное число реакционной массы снижалось до отметки менее 4 мг КОН/г, что означало конверсию жирных кислот более 85 %. Результаты эксперимента представлены в Таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Получение продуктов - смеси гетероциклических амидов реакции ЖКТМ и ДЭТА

Исходные реагенты	m, г	%масс.	Условия процесса			Продукты	m, г	%масс.
			T, °C	τ , мин	P, атм.			
1.ЖКТМ	258	74	190	170	-0,6	1. Смесь гетероциклических амидов	300	90
						2.Вода	46	13
2. ДЭТА	92	26				3.Потери	4	2
	350	100					350	100

Синтезированную смесь гетероциклических амидов характеризовали по основным параметрам (Таблица 3.14).

Таблица 3.14 – Характеристика смеси гетероциклических амидов

Наименование показателя	Значение
1. Внешний вид	Маслянистая жидкость темно-коричневого цвета со слабым аммиачным запахом
2. Плотность, кг/м ³	930
3. Кислотное число, мг КОН/г	4
4. Вязкость при 40°C, мм ² /с	9
5. Аминное число, мг HCl / г	180
6. Температура застывания, °C	5

Строение полученной смеси ГАМ было подтверждено ИК-спектром (Рисунок 3.5).

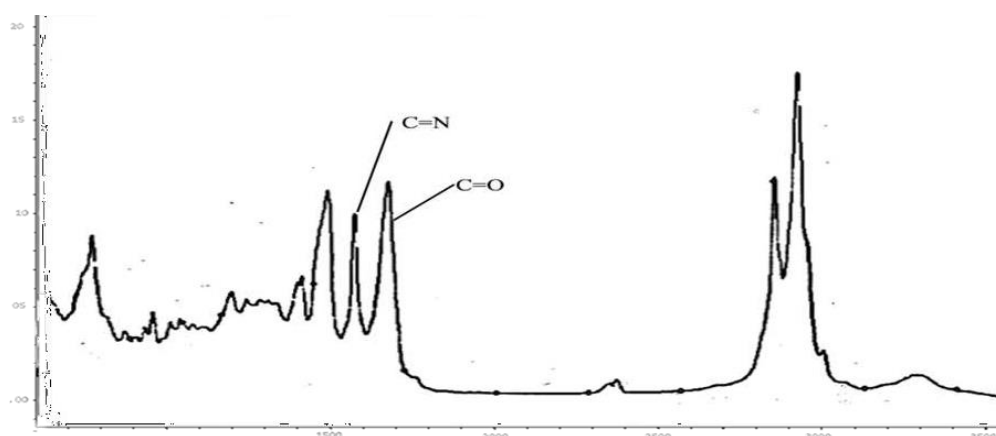


Рисунок 3.5 – ИК-спектрограмма продукта (смесь гетероциклических амидов) реакции ЖКТМ и ДЭТА

На Рисунке 3.5 имеется полоса поглощения 1605 см^{-1} , которая соответствует колебаниям $\text{C}=\text{N}$ связи, присутствующим в имидазолине, полоса поглощения в областях 1650 и 1550 см^{-1} отражает колебания группы $\text{C}=\text{O}$ амида.

Таким образом, продукт реакции ЖКТМ и ДЭТА представляет из себя смесь гетероциклических амидов (ГАМ).

На следующем этапе эксперимента вводили продукт ГАМ концентрацией от 1 до 10% масс. в полученные сложные эфиры, образованные из этиленгликоля и метанола с жирными кислотами (ЖКТМ), с целью улучшения антиокислительной стабильности ДТ, поскольку в ходе исследования смазывающей способности полученных сложных эфиров были получены данные, свидетельствующие о том, что все полученные эфиры с минимальной дозировкой в 0,05% масс., позволяют снизить величину СДПИ до нормативных значений (460 мкм), но при этом наблюдается ухудшение йодного числа у всех образцов ДТ.

Итак, полученные композиции (ГАМ : сложные эфиры, образованные из этиленгликоля и метанола с дистиллятной фракцией ЖКТМ) вводились в дизельное топливо в дозировке 0,05% масс.

Далее были проведены исследования, направленные на оценку влияния гетероциклического амида на повышение антиокислительной стабильности дизельного топлива (Таблица 3.15-3.16).

При введении в состав дизельного топлива метиловых эфиров ЖКТМ антиокислительной присадки наблюдается понижение йодного числа, а именно: с 0,39 до 0,1 г $\text{I}_2/100\text{ г}$, что свидетельствует о повышении химической стабильности ДТ. Введение антиокислительного компонента не оказало влияния на физико-химические свойства дизельного топлива.

Таблица 3.15 – Физико-химические свойства дизельного топлива с метиловыми эфирами ЖКТМ, содержащими в составе смесь ГАМ

Наименование показателя	Содержание ГАМ в сложном эфире, % масс.			
	0	1%	5 %	10 %
1. Плотность при 15°C, кг/м ³	845	846	849	853
2. Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	2,70	2,72	2,75	2,80
3. Йодное число, г I ₂ /100 г	0,39	0,18	0,14	0,10
4. Кислотное число, мг КОН/100 г	0,22	0,39	0,66	0,88
5. Температура застывания, °C	-12	-12	-14	-15
6. Цетановое число, ед.	49	51	52	54
7. Диаметр пятна износа, мкм	612	440	410	390

Таблица 3.16 – Физико-химические свойства дизельного топлива со сложными эфирами этиленгликоля и ЖКТМ, содержащими в составе смесь ГАМ

Наименование показателя	Содержание ГАМ в сложном эфире, % масс.			
	0	1%	5 %	10 %
1. Плотность при 15°C, кг/м ³	845	850	855	860
2. Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	2,70	2,80	2,90	3,11
3. Йодное число, г I ₂ /100 г	0,39	0,30	0,24	0,18
4. Кислотное число, мг КОН/100 г.	0,22	0,32	0,30	0,25
5. Температура застывания °C	-12	-12	-12	-15
6. Цетановое число, ед.	49	50	51	53
7. Диаметр пятна износа, мкм	612	410	380	360

Добавление антиокислительной присадки к дизельному топливу, содержащему эфиры этиленгликоля и ЖКТМ, привело к снижению йодного числа с 0,39 до 0,18 г I₂/100 г, что указывает на повышение химической стабильности топлива. Как видно из Таблиц 3.15-3.16, добавление сложных эфиров метанола и этиленгликоля в количестве 1% масс. вместе со смесью гетероциклических амидов (ГАМ) позволило улучшить химическую стабильность дизельного топлива до соответствия требованиям ГОСТ. Введение антиокислителя не повлияло на физико-химические свойства дизельного топлива.

Как было указано выше, стабильность дизельного топлива характеризуется как способность сохранять без изменения свои

эксплуатационные свойства в условиях хранения, транспортировки и применения. В результате хранения дизельное топливо подвержено окислительным процессам, вызванным воздействием растворенного кислорода. В результате образуются низкомолекулярные продукты окисления, такие как гидропероксиды, альдегиды, карбоновые кислоты и другие, которые вступают в реакции уплотнения (этерификации, конденсации, полимеризации). Это приводит к образованию высокомолекулярных соединений, часть из которых коагулирует, формируя нерастворимые фазы. Катализатором этих реакций выступают кислотные продукты. Поэтому введение в топливо веществ основного характера, таких как третичные амины, способные нейтрализовать кислоты и эффективно подавлять цепное окисление, оказывает стабилизирующее действие.

Оценку антиокислительной стабильности ДТ во времени определяли измерением оптической плотности в видимом спектре света искусственно состаренного ДТ (пп. 2.3.6).

Выбор метода обусловлен отсутствием в исследуемом глубокоочищенном ДТ полярных гетероатомных органических соединений. Образующиеся при окислении ДТ смолы не подвергаются дальнейшей коагуляции и уплотнению, и, как следствие, в ДТ не образуется осадок, что, в свою очередь, делает невозможным измерение его весовым методом.

Для повышения антиокислительной стабильности в состав сложного эфира ЭГ и ЖКТМ была добавлена смесь ГАМ в количестве 1% масс. от массы сложного эфира ЭГ и ЖКТМ с последующим введением 0,05 % масс. полученной композиции в ДТ, затем полученный образец дизельного топлива окисляли в течение 8 часов барботированием воздуха (пп. 2.3.6). По прошествии 8 часов измеряли оптическую плотность в видимой области спектра на спектрофотометре (Таблица 3.17).

Таблица 3.17 – Изменение оптической плотности ДТ

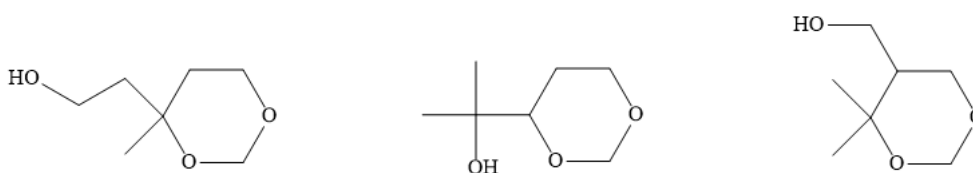
Время, мин.	Оптическая плотность, А		
	ДТ	Эфиры этиленгликоля и ЖКТМ	Эфиры этиленгликоля и ЖКТМ (99 масс.) +ГАМ (1 масс.)
60	0,10	0,25	0,15
120	0,15	0,38	0,20
180	0,28	0,44	0,30
240	0,30	0,53	0,35
300	0,40	0,62	0,41
360	0,49	0,70	0,49
420	0,52	0,85	0,50
480	0,60	1,10	0,62

Сравнивая оптические плотности ДТ и сложных эфиров ЭГ с антиокислительным компонентом и без при ускоренном окислении кислородом воздуха во времени, видим, что окислительная стабильность смеси дизельного топлива, содержащего 0,05% масс. сложных эфиров ЭГ и ЖКТМ, при введении в неё 1% масс. смеси ГАМ близка к окислительной стабильности ДТ без добавок.

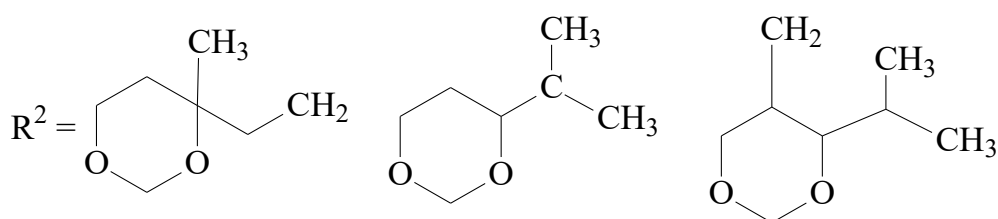
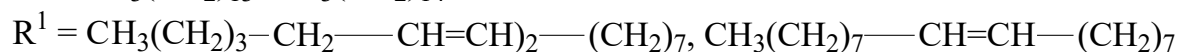
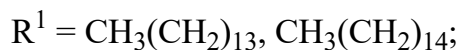
Однако известно, что повысить устойчивость к окислению и термическую стабильность ДТ возможно при наличии гетероциклического кольца в молекуле сложных эфиров [120-122].

В этой связи, на следующем этапе эксперимента для синтеза сложных эфиров ЖКТМ, содержащих циклоацетальный фрагмент, использовали промышленную фракцию диоксановых спиртов, являющуюся побочным продуктом производства изопрена из изобутилена и формальдегида.

В данной фракции диоксановых спиртов (225-250 °С) преимущественно ($\geq 80\%$) присутствуют три изомера с общей формулой $C_7H_{14}O_3$:



Синтез эфиров проводили переэтерификацией метиловых эфиров ЖКТМ диоксановыми спиртами при температуре 170 °С, (Таблица 3.17), метанол удаляли при остаточном давлении P = 0,6-0,8 атм. по следующей схеме:



В качестве катализатора этерификации использовали КОН в количестве 1% масс. на смесь (ЖКТМ : фракция диоксанового спирта). За глубиной протекания реакции наблюдали по количеству выделившегося метанола (Таблица 3.18).

Таблица 3.18 – Получение диоксановых эфиров ЖКТМ

Исходные реагенты	m, г	%масс.	Условия процесса			Продукты	m, г	%масс.
			T, °C	τ, мин	P, атм.			
1. Метиловые эфиры ЖКТМ	256	75	190	170	-0,6	1. Эфиры диоксановых спирта и ЖКТМ	296	87
						2. Метанол	41	12
2. Диоксановые спирты	84	25				3. Потери	3	1
	340	100					340	100

Полученные эфиры промывались водой для удаления КОН. Для удаления летучих веществ и остатков влаги реакционную массу

вакуумировали при остаточном давлении $P = 0,6-0,8$ атм. до достижения постоянной массы и затем анализировались, результаты представлены в Таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Физико-химические характеристики эфиров диоксановых спиртов и ЖКТМ

Наименование показателя	Значение
1. Внешний вид	Маслянистая жидкость темно-желтого цвета
2. Плотность, кг/м ³	880
3. Кислотное число, мг КОН/г	0,25
4. Вязкость при 40°C, мм ² /с	20
5. Температура застывания, °C	-15

Строение полученных диоксановых эфиров ЖКТМ было подтверждено ИК-спектрометрическим анализом (Рисунок 3.6).

В ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения в областях 1685–1687 см⁻¹ и 1740-1650 см⁻¹, которые обычно наблюдаются у карбоновых кислот. Полоса поглощения при 1735 см⁻¹ указывает на наличие колебаний связи C=O, а интенсивная полоса в районе 1200 см⁻¹ вызвана валентными колебаниями эфирной группы C-C(=O)-O.

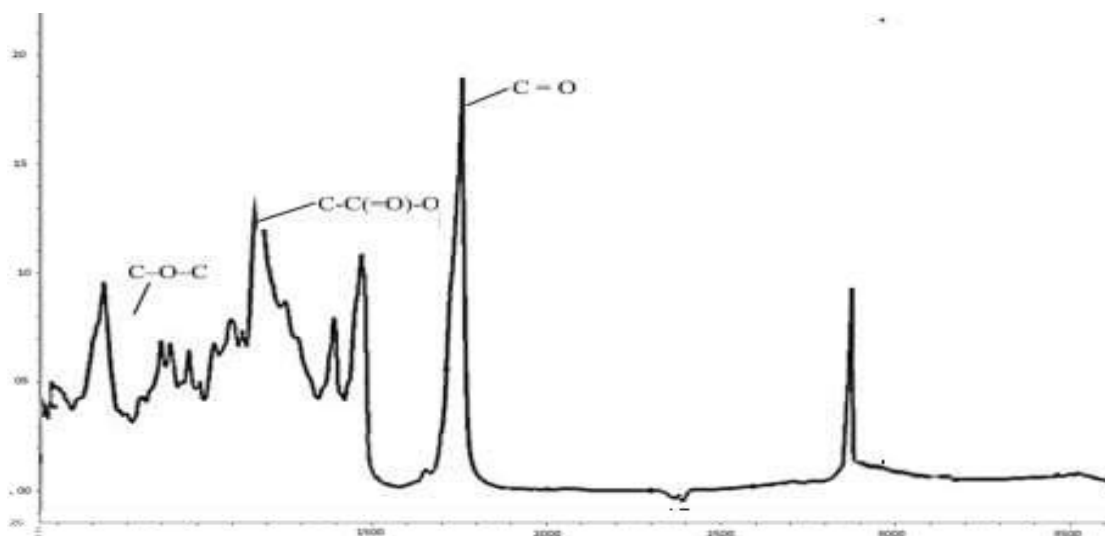
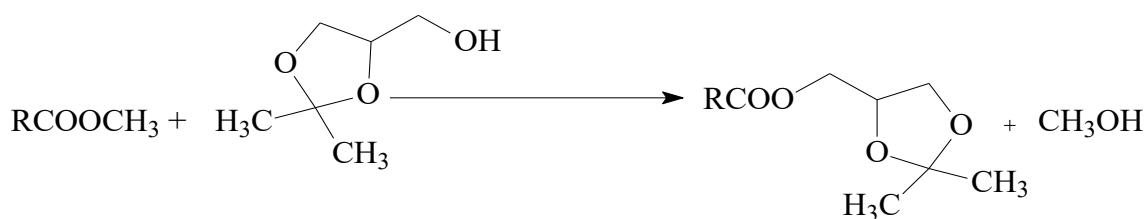


Рисунок 3.6 – ИК-спектрограмма смеси эфиров фракции диоксановых спиртов и ЖКТМ

Поглощение при 1173 см^{-1} соответствует колебаниям эфирной группы С-О-С. Кроме того, отсутствует полоса поглощения в области 3500 см^{-1} , которая характерна для гидроксильных групп С-ОН.

Аналогом промышленных диоксановых спиртов является кеталь ацетона-2,2-диметил-4-оксеметил-1,3-диоксалан (золь-кеталь). Производные этого спирта находят широкое применение в технике и медицине [124, 125].

Сложные эфиры ЖКТМ и золь-кетала получали его реакцией с метиловыми эфирами ЖКТМ по следующей схеме:



$\text{R} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14};$

$\text{R} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7$

Соотношения полученных эфиров соответствуют исходному содержанию метиловых эфиров ЖКТМ (Таблица 3.20), взятых в реакцию переэтерификации.

Таблица 3.20 – Получение эфиров золь-кетала и ЖКТМ

Исходные реагенты	m, г	%масс.	Условия процесса			Продукты	m, г	%масс.
			T, °C	τ, мин	P, атм.			
1. Метиловые эфиры ЖКТМ	256	75	170	170	-0,6	1. Эфиры диоксановых спиртов и ЖКТМ	296	87
						2. Метанол	41	12
						3. Потери	3	1
2. 2,2-диметил-4-оксеметил-1,3-диоксалан	84	25						
	340	100					340	100

Для синтезированных эфиров ЖКТМ золь-кетала были определены физические -химические характеристики (Таблица 3.21).

Таблица 3.21 – Физико-химические характеристики эфиров ЖКТМ золь-кетала

Наименование показателя	Значение
1. Внешний вид	Маслянистая жидкость темно-желтого цвета
2. Плотность, кг/м ³	870
3. Кислотное число, мг КОН/г	0,24
4. Вязкость при 40°C, мм ² /с	20
5. Температура застывания, °C	-14

Строение полученных эфиров было подтверждено ИК-спектрометрическим анализом (Рисунок 3.7). Наличие в ИК-спектре полосы поглощения при 1735 см⁻¹ указывает на колебание связи С=О, а интенсивная полоса в районе 1200 см⁻¹ вызвана валентными колебаниями эфирной группы С-С(=О)-О. Поглощение при 1173 см⁻¹ соответствует колебаниям эфирной группы С-О-С. Кроме того, отсутствует полоса поглощения в области 3500 см⁻¹, которая характерна для гидроксильных групп С-ОН.

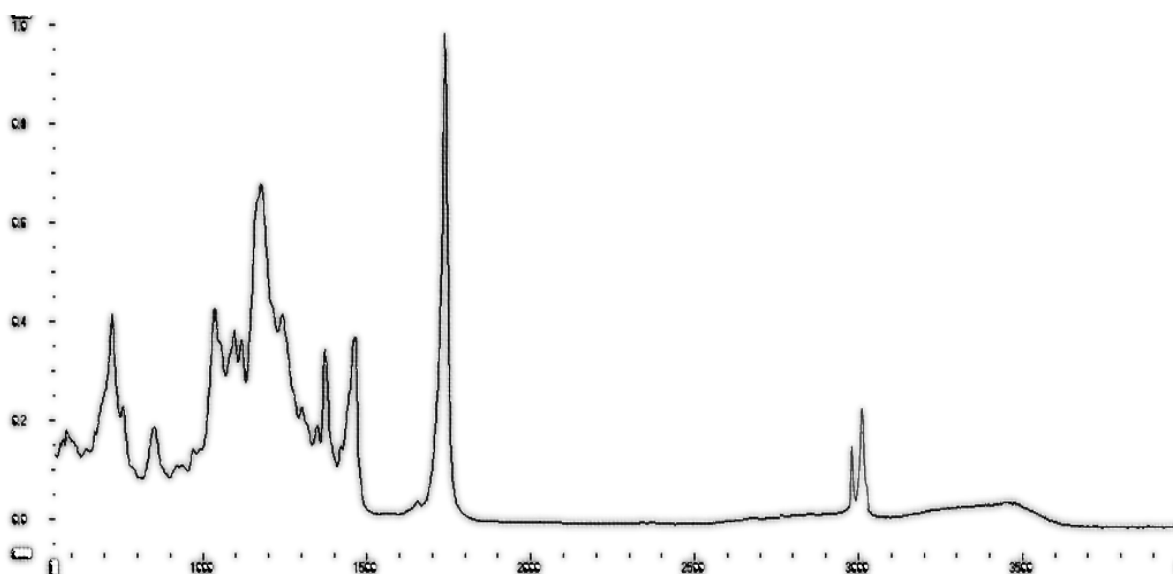


Рисунок 3.7 – ИК-спектрограмма смеси эфиров ЖКТМ и золь-кетала

Состав синтезированных сложных эфиров ЖКТМ и золь-кеталья был определен методом ГЖ хроматографии (Рисунке 3.8) (пп. 2.3.1).

На Рисунке 3.7 представлена ГЖ-хроматограмма смеси эфиров ЖКТМ золь-кеталья.

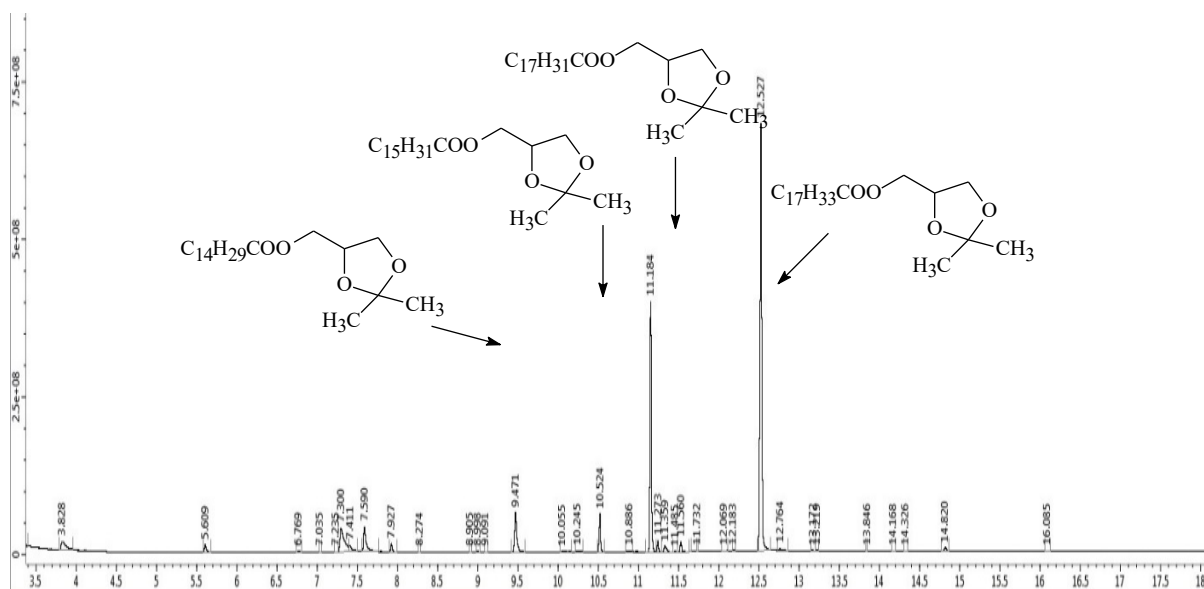


Рисунок 3.8 – Газовая хроматограмма полученных смеси эфиров ЖКТМ золь-кеталья

В результате лабораторного синтеза были получены сложные эфиры золь-кеталь и ЖКТМ с выходом 87% масс., ИК-спектроскопическим анализом была исследована их структура. Состав определен методом ГЖ хроматографии.

В качестве эфира сравнения нами был использован сложный эфир олеиновой кислоты и золь-кеталья.

Для его получения олеиновая кислота была предварительно переведена в хлорангидрид с помощью хлористого тионила.

В качестве акцептора HCl этерификации использовали триэтиламин (Таблица 3.22). Синтез осуществляли по следующей схеме:

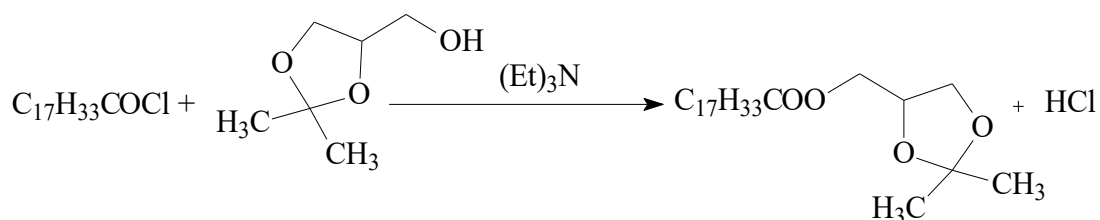


Таблица 3.22 – Получение эфиров золь-кетала и олеиновой кислоты

Исходные реагенты	m, г	%масс.	Условия процесса			Продукты	m, г	%масс.
			T, °C	τ, мин	P, атм.			
1. Хлорангидрид олеиновой кислоты	256	75	170	170	-0,6	1. Эфиры золь-кетала и олеиновой кислоты	296	87
						2. Соляная кислота	41	12
						3.Потери	3	1
2. 2,2-диметил-4-оксеметил-1,3-диоксалан	84	25						
	340	100					340	100

Для полученного эфира олеиновой кислоты были определены физические -химические характеристики (Таблица 3.23).

Таблица 3.23 – Физико-химические характеристики эфира олеиновой кислоты и золь-кетала

Наименование показателя	Значение
1. Внешний вид	Маслянистая жидкость темно-желтого цвета
2. Плотность, кг/м³	870
3. Кислотное число, мг КОН/г	0,24
4. Вязкость при 40°C, мм²/с	20
5. Температура застывания, °C	-14

Эти параметры близки к соответствующим значениям для полученной смеси эфиров ЖКТМ и золь-кетала (Таблица 3.21).

Состав синтезированных сложных эфиров олеиновой кислоты и золь-кетала был определен методом ГЖ хроматографии (Рисунок 3.9) с фрагментом

масс-спектра, полученного методом электронного удара (Рисунок 3.10).

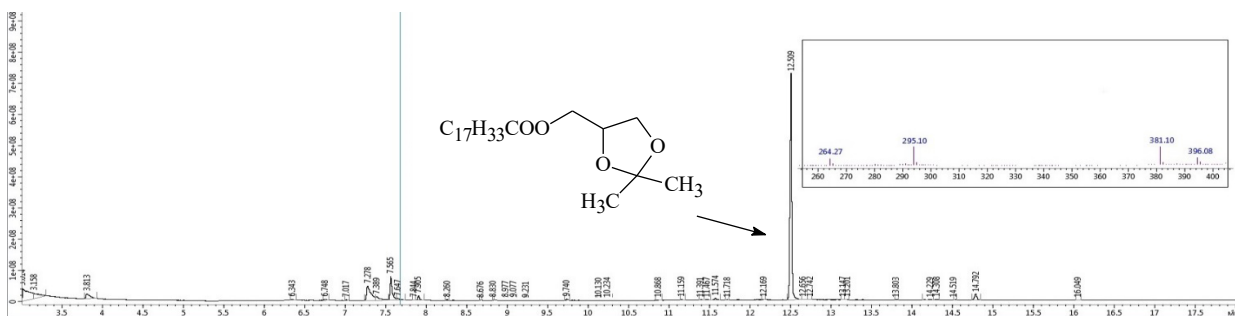


Рисунок 3.9 – ГЖ-хроматограмма эфира олеиновой кислоты и золь-кетала

Анализ масс-спектра (пп. 2.3.3) синтезированного сложного эфира (Рисунок 3.10) показывает, что максимальную интенсивность проявляет катион с $m = 43$ – CH_3CO^+ , образованный в результате выброса OH -радикала из молекулярного катиона радикала с $m/z = 60/90$ и с формулой CH_3COOH^+ .

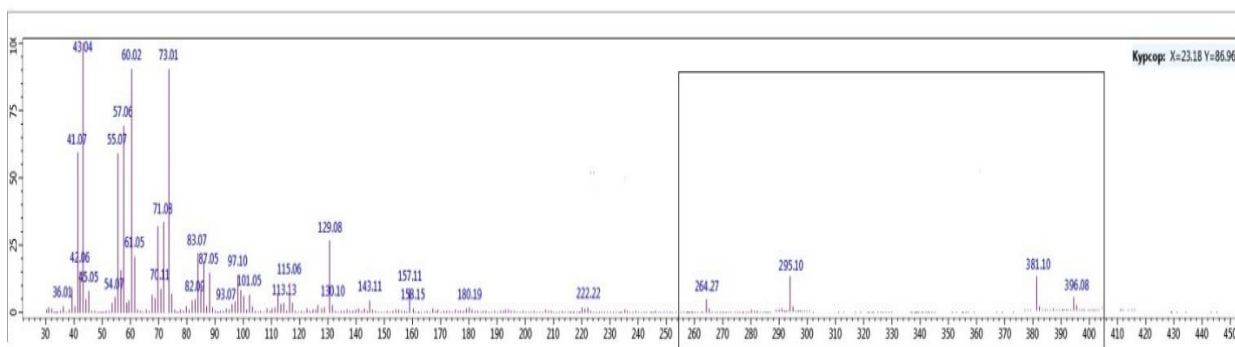


Рисунок 3.10 – Масс-спектр эфира олеиновой кислоты и золь-кетала с выделенной областью катионов

Отметим, что полученный масс-спектр характеризуется низкой интенсивностью катиона $[\text{M}-\text{H}]^+$ с $m/z = 396/2$, образованного в результате элиминирования радикала водорода из 1,3-диоксоланового цикла. Кроме того, зарегистрировано присутствие иона $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ с $m/z = 381/12$, наличие которого согласуется с правилами фрагментации для циклических ацеталей. В спектре



В результате лабораторного синтеза были получены сложные эфиры

В ходе проведённого исследования рассматривалось влияния сложных

Таблица 3.24 – Физико-химические свойства дизельного топлива с присадкой - сложными эфирами диоксановых спиртов и ЖКТМ

Наименование показателя	Содержание сложных эфиров диоксановых спиртов и ЖКТМ в ДТ, % масс.			
	0	0,5%	1 %	1,5%
1. Плотность при 15°C, кг/м ³	845	846	849	853
2. Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	2,70	2,72	2,75	2,80
3. Йодное число, г I ₂ /100 г	0,39	0,41	0,44	0,47
4. Кислотное число, мг КОН/100 г	0,22	0,24	0,32	0,40
5. Температура застывания, °C	-12	-12	-14	-15
6. Цетановое число, ед.	49	51	52	54
7. Диаметр пятна износа, мкм	612	440	410	390

При добавлении в дизельное топливо сложных эфиров диоксановых спиртов и ЖКТМ происходит увеличение цетанового числа с 49 до 54 единиц, незначительный рост кинематической вязкости с 2,7 до 2,8 мм²/с и плотности до 853 кг/м³, а также уменьшение диаметра пятна износа с 612 до 390 мкм (при введении присадки 1,5% масс.).

Незначительное изменение йодного числа указывает на сохранение химической стабильности.

При добавлении в дизельное топливо сложных эфиров золь-кетала и ЖКТМ происходит увеличение цетанового числа с 49 до 54 единиц, незначительный рост кинематической вязкости с 2,7 до 2,8 мм²/с и плотности до 853 кг/м³, а также уменьшение диаметра пятна износа с 612 до 380 мкм (при введении присадки 1,5% масс.) (Таблица 3.25).

Незначительное изменение йодного числа от 0,39 до 0,47 г I₂/100 г указывает на сохранение химической стабильности.

При добавлении в дизельное топливо сложных эфиров золь-кетала и олеиновой кислоты происходит увеличение цетанового числа с 49 до 54 единиц, незначительный рост кинематической вязкости с 2,7 до 2,8 мм²/с и плотности до 853, а также уменьшение диаметра пятна износа с 612 до 375 мкм

(при массовой доле 1,5%) (Таблица 3.26).

Таблица 3.25 – Физико-химические свойства дизельного топлива с присадкой - сложными эфирами золь-кетала и ЖКТМ

Наименование показателя	Содержание сложных эфиров золь-кетала и ЖКТМ в ДТ, % масс.			
	0	0,5%	1 %	1,5%
1. Плотность при 15°C, кг/м ³	845	846	849	853
2. Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	2,7	2,72	2,75	2,8
3. Йодное число, г I ₂ /100 г	0,39	0,41	0,44	0,47
4. Кислотное число, мг КОН/100 г	0,22	0,24	0,32	0,40
5. Температура застывания, °C	-12	-12	- 14	-15
6. Цетановое число, единиц	49	51	52	54
7. Диаметр пятна износа, мкм	612	430	420	380

Таблица 3.26 – Физико-химические свойства дизельного топлива с присадкой - сложными эфирами золь-кетала и олеиновой кислоты

Наименование показателя	Содержание сложных эфиров золь-кетала и олеиновой кислоты в ДТ, % масс.			
	0	0,5%	1 %	1,5%
1. Плотность при 15°C, кг/м ³	845	845	846	853
2. Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	2,7	2,7	2,75	2,8
3. Йодное число, г I ₂ /100 г	0,39	0,39	0,42	0,45
4. Кислотное число, мг КОН/100 г	0,22	0,24	0,32	0,40
5. Температура застывания, °C	- 12	- 12	- 14	-15
6. Цетановое число, единиц	49	51	52	54
7. Диаметр пятна износа, мкм	612	435	400	375

Незначительное изменение йодного числа указывает на сохранение химической стабильности. Сложноэфирные присадки на основе диоксановых спиртов, введённые в дизельное топливо, не ухудшают его физико-химические показатели. Добавления сложных эфиров диоксановых спиртов во всех концентрациях позволило достичь требования ГОСТа по показателю «Смазывающая способность» у ДТ.

При этом наблюдается сохранение окислительной стабильности у всех

образцов ДТ с добавлением сложных эфиров диоксановых спиртов, стабильность которого обусловлена наличием циклического кольца. Таким образом отсутствует необходимость добавление антиокислительной присадки к ДТ.

Помимо антиокислительной стабильности топлива, вовремя длительного хранения важным является его седиментационная стабильность. В дизельном топливе и других видах газойля содержатся нормальные алканы. При понижении температуры ниже точки помутнения начинается кристаллизация парафинов. Контроль размера этих кристаллов имеет важное значение для поддержания работоспособности топлива и предотвращения его разделения на слои при низких температурах, что может отрицательно сказаться на функционировании всей топливной системы двигателя. Традиционно используемые депрессорные присадки, такие как полиметакрилаты, сополимеры винилацетата с этиленом и другие, помогают снизить температуру застывания и предельную температуру фильтруемости дизельных топлив. Однако они не способны предотвратить разделение топлива на слои при длительном хранении в условиях холода. Это объясняется высокой поверхностной энергией мелкодисперсных систем, что способствует самопроизвольному укрупнению частиц. В процессе укрупнения частицы парафина осаждаются, и топливо разделяется на два слоя: верхний прозрачный слой и нижний мутный слой, обогащённый парафином. Оба слоя сохраняют свою подвижность, однако использование топлива из нижнего слоя делает работу двигателя нестабильной. Улучшение седиментационной устойчивости дизельного топлива при холодном хранении возможно благодаря применению специальных диспергаторов парафинов. Диспергаторы парафинов являются поверхностно-активными веществами, которые препятствуют отложению парафина путём создания отрицательного заряда между частицами парафина, а также между этими частицами и поверхностями, контактирующими с топливом. Полученные ГАМ являются катионными поверхностно-активными

веществами, которое способно адсорбироваться на поверхности кристаллов парафинов и снижают межфазное поверхностное натяжение и, следовательно, поверхностную энергию дисперсной системы. ГАМ полярны из-за наличия карбонильной группы и азота которые способствуют образованию двойного электрического слоя на границе фаз. Это усиливает стабилизацию дисперсной системы седиментационную стабильность дизельного топлива при длительном хранении. В исследуемую дизельную фракцию были добавлены сложные эфиры этиленгликоля, диоксановых спиртов и ЖКТМ в количестве 0,5% масс. от массы ДТ. В вышеуказанные сложные эфиры была добавлена смесь в количестве 1% и 10% масс., которая была подвергнута испытанию на седимитационную устойчивость по методике Aral shortsediment-test и АО «ВНИИ НП». Результаты представлены в Таблицах 3.27-3.28.

Таблица 3.27 – Седиментационная устойчивость ДТ с добавлением сложных эфиров ЭГ (0,5% масс.) и диоксановых спиртов (0,5% масс.), содержащих в своем составе смесь ГАМ, по методике Aral shortsediment-test

Наименование образца	Содержа- ние ГАМ в сложном эфире, % масс	Седиментационная устойчивость ДТ				Расслоение
		Образец до переохлаждения		20% нижней фазы топлива		
		*Тп, °С	**ПТФ, °С	Тп, °С	ПТФ, °С	
1.Дизельная фракция	0	-5	-6	-1	-2	расслоился
2.Дизельная фракция с добавлением сложного эфира ЭГ	1	-7	-9	-7	-8	Отс.
	10	-6	-8	-6	-9	Отс.
3.Дизельная фракция с добавлением сложных эфиров диоксановых спиртов	1	-7	-9	-7	-8	Отс.
	10	-6	-8	-6	-9	Отс.

*Температура помутнения, °С

**Предельная температура фильтруемости, °С

Как видно из результатов испытания, только образец без добавления присадки расслоился. Остальные образцы, в независимости от концентрации присадки, испытание по методике Aral shortsediment-test выдержали и не

расслоились. Разница значений температур помутнения и фильтруемости до охлаждения и после не превысила 2°C.

Таблица 3.28 – Седиментационная устойчивость ДТ с добавлением сложных эфиров ЭГ и диоксановых спиртов, содержащих в своем составе смесь ГАМ по методике АО «ВНИИ НП»

Наименование образца	Содержание ГАМ в сложном эфире, % масс.	Седиментационная устойчивость ДТ						Расслоение
		Образец до переохлаждения		20% нижней фазы топлива		20%верхний фазы топлива		
		*Тп, °С	**ПТФ, °С	Тп, °С	ПТФ, °С	Тп, °С	ПТФ, °С	
1.Дизельная фракция	0	-5	-6	-1	-2	-1	-2	расслоился
2.Дизельная фракция с добавлением сложного эфира ЭГ	1	-7	-9	-7	-8	-7	-9	Отс.
	10	-6	-8	-6	-9	-6	-8	Отс.
3.Дизельная фракция с добавлением сложных эфиров диоксановых спиртов	1	-6	-8	-6	-7	-6	-8	Отс.
	10	-6	-9	-6	-10	-6	-9	Отс.

*Температура помутнения, °С

**Предельная температура фильтруемости, °С

Визуально во всех образцах наблюдалось появление мелких кристалликов парафина, в образце без добавления присадок эти кристаллики агрегатировались и оседали на дне. Напротив, в образцах с присадками кристаллики парафина равномерно распределялись в объеме дизельной фракции и не оседали на дно.

Согласно результатам испытания, представленным в Таблице 3.27 ДТ с добавлением сложных эфиров ЭГ и диоксановых спиртов, содержащих в своем составе смесь ГАМ, выдержали тест по методике АО «ВНИИ НП».

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

В ходе лабораторной работы по синтезу сложноэфирных присадок были получены сложные эфиры, основанные на жирных кислотах таллового масла и соединениях метанола, этиленгликоля и пентаэритрита.

В результате исследования смазочной способности полученных сложных эфиров было установлено, что они способны улучшать смазывающие свойства дизельного топлива даже при минимальной дозировке в 0,5% масс. Это позволило снизить величину скорректированного диаметра пятна износа до нормативных значений (460 мкм).

Однако стоит отметить, что сложные эфиры пентаэритрита и жирных кислот таллового масла при обычных условиях являются твёрдыми веществами, что делает их неудобными для практического применения в качестве смазывающих присадок.

Добавление синтезированных сложных эфиров в дизельное топливо в любых концентрациях приводило к изменению йодного числа, что свидетельствовало о снижении антиокислительной стабильности топлива. Для решения этой проблемы была разработана азотсодержащая антиокислительная присадка путем реакции жирных кислот таллового масла с диэтилентриамином. Введение азотсодержащей антиокислительной присадки в количестве 1% масс. в составы сложных эфиров метанола, этиленгликоля и жирных кислот таллового масла привело к снижению йодного числа, что свидетельствует о повышении химической стабильности дизельного топлива. Кроме того, добавление этой присадки способствовало улучшению седиментационной устойчивости дизельного топлива, предотвращая выпадение осадка и обеспечивая долговременную стабильность топлива.

Для поиска соединений, устойчивых к окислению, были синтезированы сложные эфиры на основе производных фракции диоксановых спиртов, золь-кетала и жирных кислот таллового масла. Эти соединения показали высокую

эффективность в дозировке 0,5% масс., позволяя снизить величину СДПИ до нормативных значений (460 мкм) без ухудшения антиокислительной стабильности топлива.

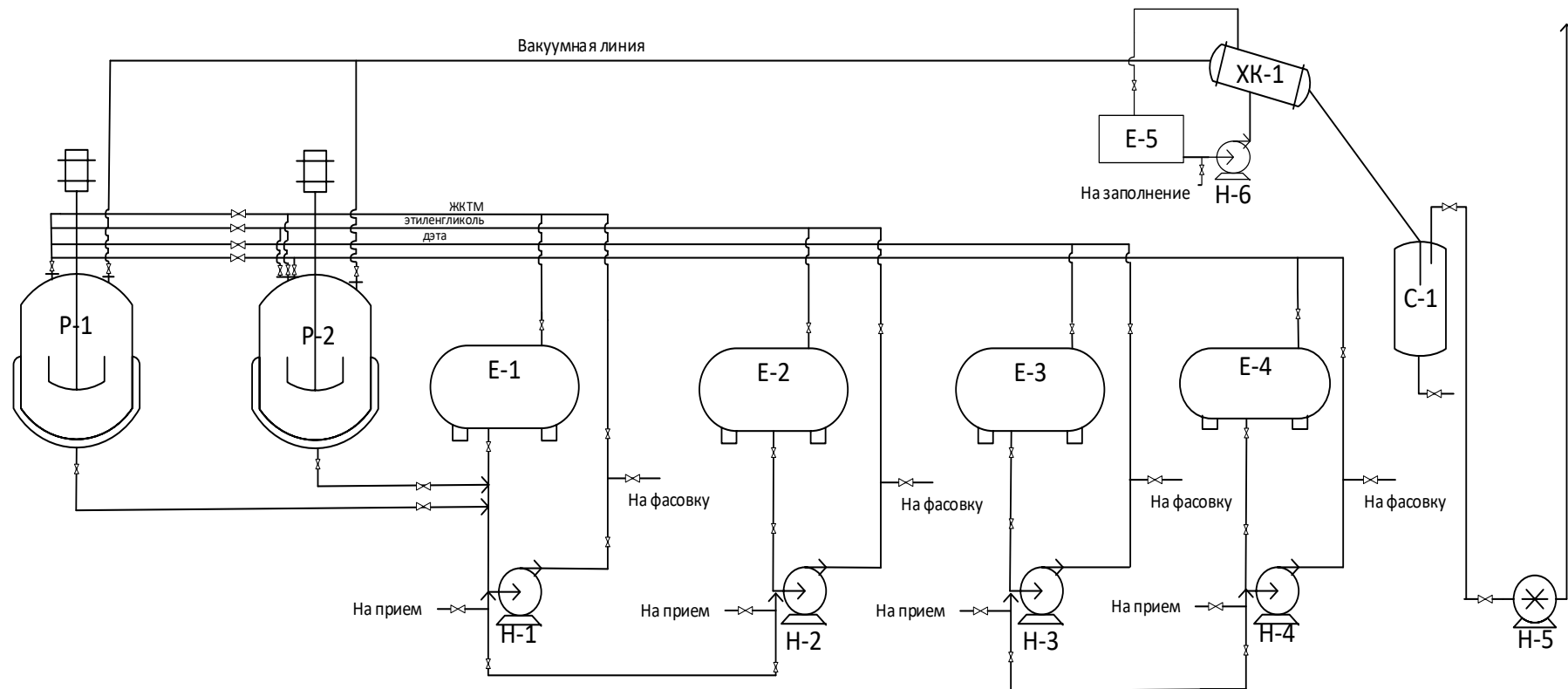
ГЛАВА 4 ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРИСАДОК К ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВАМ НА ОСНОВЕ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА

4.1 Разработка технологической схемы опытно-промышленной установки получения присадки «Ялан» к дизельным топливам

Для опытно-промышленного производства была разработана принципиальная технологическая схема (Рисунок 4.1) сложных эфиров ЖКТМ и этиленгликоля с антиокислительной добавкой продукта реакции ЖКТМ и ДЭТА. Выбор обусловлен тем, что для синтеза сложного эфира метанола и ЖКТМ требуется метиловый спирт, оборот которого осуществляется по специальному разрешению, а синтез диоксановых эфиров технологически сложен, так как состоит из 2-х стадий, одна из которых состоит в получении сложного эфира метанола и ЖКТМ.

Для производства была выбрана периодическая схема, достоинство которой заключается в возможности производства широкого ассортимента реагентов без перемонтажа и переоснащения технологического оборудования. Так, предложенная схема позволяет на одном и том же оборудовании производить сложные эфиры и амиды без существенного изменения процесса.

Установка включала в себя комплекс технологического оборудования: емкости, насосы, запорная арматура, химические реакторы (Таблица 4.1), связанные технологическими трубопроводами для приема сырьевых компонентов и откачки продукции, а также приборы контроля, регулирования, учета, электрокоммуникации. Температурный режим в технологическом процессе измерялся термодатчиками ТСП МЕТРАН-255, регистрировался промышленным контроллером ГАММА-11. Им же регистрировались уровни в С-1, в Е-3, Е-2, Е-4. Показания данных датчиков были выведены на дисплей компьютера в операторной и терминал компьютера (Таблица 4.2).



*P-1, P-2 – реакторы с перемешивающим устройством и обогревом; E-1 – емкость горизонтальная с обогревом;
 E-2, E-3, E-4 – емкости горизонтальные; H-1, H-2, H-3 – насосы центробежные; H-2, H-3, H-4 – насосы шестеренные;
 H-5 – насос вакуумный; XK-1 – холодильник-конденсатор; C-1 – сепаратор
 Потoki: I – линия подачи ЖКТМ; II – линия подачи этиленгликоля; III – линия подачи ДЭТА; IV – линия подачи E4;
 V – вакуумная линия; VI – линия вывода из реактора P2*

Рисунок 4.1 – Принципиальная технологическая схема производства присадки «Ялан»

Таблица 4.1 – Перечень основного технологического оборудования и его характеристики

Номер позиции по схеме	Наименование оборудования или технических устройств	Материал, способ защиты	Техническая характеристика
P-1	Реактор	Сталь, эмалированный	Номинальный объем 10 м ³
P-2			Номинальный объем 10 м ³
C-1	Сепаратор		Номинальный объем 2 м ³
E-1	Емкость	Сталь	Номинальный объем 60 м ³
E-2			
E-3			
E-4			
E-5			Номинальный объем 2 м ³
H-1	Насос НМШ 12-25	Нерж	Производительность. 10 м ³
H-2	Насос центр. хим Марка X 80-50-160 К	Нерж	Производительность. до 50 м ³ /час
H-3	Насос шестеренчатый Марка Ш-80-2,5-37,5/2	Нерж	Производительность до 30 м ³ /час
H-4	Насос центр. хим Марка X 80-50-160 К	Нерж	Производительность до 50 м ³ /час
H-5	Mink MM 11 444	Нерж	Роторно-кулачковый вакуумный насос производительность 0 до 60 м ³ /час

Таблица 4.2 – Контроль производства и управление технологическим процессом

Наименование места измерения параметров	Контролируемый параметр	Нормы и технические показатели	Метод испытания и средство контроля
Реактор P-1	Температура	200 °С	Термопара ХК 4 (-40 – 400 °С)
	Давление	- 1 атм	Овен 200
	Вес	10 т	GAS WBK-10t
Реактор P-2	Температура	200 °С	термопара ХК 4 (-40 – 400 °С)
	Давление	- 1 атм	Овен 200
	Вес	10 т	GAS WBK-16t

Продолжение Таблицы 4.2

Насосы Н1-Н4...	Давление	0-1,0 МПа	Манометр технический МП-100 (0-1,0 МПа)
Емкость Е-1	Температура	50 °С	Термопара ХК 4 (-40 – 400 °С)
Емкость Е-2			Термопара ХК 4 (-40 – 400 °С)
Емкость Е-3			Термопара ХК 4 (-40 – 400 °С)
Емкость Е-4			Термопара ХК 4 (-40 – 400 °С)

Требуемый режим нагрева теплоносителя устанавливался с помощью терморегулятора ТП-400, входящего в состав теплового узла (индукционный электронагреватель ИВ-150/0,05).

Трубопроводы с застывающими и вязкими средами на отдельных участках были снабжены ленточными электрообогревателями ЭНГЛ-1 с возможностью регулирования температуры подогрева с помощью электронных терморегуляторов АРТ-18-5Н.

Материальный баланс установки получения присадки – сложных эфиров смеси жирных кислот и этиленгликоля из расчета на фактический объем реактора 10 м³ приведен в Таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Материальный баланс установки получения присадки к глубокоочищенному дизельному топливу на основе жирных кислот таллового масла и этиленгликоля

<i>Взято:</i>	% масс.	кг/реактор
Жирные кислоты таллового масла		
Этиленгликоль	20	2000
Кислота серная	2	200
Всего	100	10200
<i>Получено:</i>		
Сложные эфиры ЖКТМ и ЭГ	91	9100
Вода	8	800
Потери	1	100
Всего	100	10200

ЖКТМ (Таблица 2.2) для синтеза эфиров и амидов завозили на установку автобензовозом и затем насосами Н-2,3 перекачивали в емкость Е-1. Емкость Е-1 имела рабочий объем 48,8 м³, была оборудована наружным обогревающим змеевиком.

Из емкости Е-1 насосами Н-1,2 ЖКТМ закачивалась в реактор Р-1 или Р-2. Реактора Р-1 и Р-2 были установлены на тензометрических датчиках.

Диэтилентриамин (ДЭТА) (Таблица 2.3) поступал на установку в бочках вместимостью 220 л или автоцистерной, из которой ДЭТА откачивался насосами Н-2 в Е-2 для хранения. Из емкости Е2 амин насосом Н-2 в расчетном количестве принимался в реактор Р-1 или Р-2 для синтеза амидов.

Этиленгликоль для синтеза сложных эфиров (Таблица 2.4) поступал на установку в бочках вместимостью 220 л или автоцистерной, из которой спирт откачивался насосами Н-3 в емкость Е3 рабочим объемом 50 м³ для хранения.

Из емкости Е3 спирты насосом Н-2,3 принимались в реактор Р-1 или Р-2 для синтеза сложных эфиров. После приема сырьевых компонентов осуществляли пуск установки, для чего последовательно включали в работу насосы, аппараты по мере их ввода в процесс производства, в соответствии с технологической схемой.

Первым включался масляный контур обогрева реактора Р-1,2 в реакторе Р-1,2 была установлена термopа для контроля температуры. Подъем температуры в реакторе производился медленно во избежание пенообразования из-за возможного присутствия в сырье воды. После достижения температуры 100 °С включался вакуумный насос Н-5, открывался кран на вакуумной линии, закрывалась задвижка на воздушной линии на реакторе, и система вакуумировалась насосом до остаточного давления Р=0,6 - 0,8 атм. с целью удаления воды. Реактор выводился на заданный температурный режим. В этом режиме в течение заданного времени отгонялась вода, поступившая с сырьем, и реакционная вода, образовавшаяся в процессе синтеза. Пары воды конденсировались в холодильнике-конденсаторе ХК-1, который охлаждался циркуляцией смесью воды с

этиленгликолем из емкости Е5. Вода собиралась в сборниках С1, откуда откачивалась по мере наполнения и использовалась для получения реагента, содержащего воду. Окончание синтеза контролировалось по величине кислотного числа реакционной массы и по окончанию удаления реакционной воды (изменению веса в реакторах).

По окончании синтеза температура в реакторах снижалась до 80-100 °С путем циркуляции масла АМТ-300 в рубашке реактора, через холодную уличную или рубашку второго реактора, не задействованного в синтезе.

Затем реакционная масса насосом Н-3 или Н-4 перемещалась в свободный реактор с для нейтрализации остатков катализатора и ЖКТМ, не вступивших в реакцию.

Нейтрализацию проводили 20% раствором K_2CO_3 при температуре 70-80 °С с постоянным перемешиванием в течение 1,5 часов.

Полученный сложный эфир анализировался на соответствие техническим требованиям (Таблица 4.4)

Таблица 4.4 – Характеристика эфиров ЖКТМ и этиленгликоля, полученных по технологической схеме

Наименование показателя	Значение
1. Плотность, кг/м ³	870
2. Кислотное число, мг КОН/г	0,25
3. Вязкость при 40°С, мм ² /с	20
4. Температура застывания, °С	минус 10

Синтез гетероциклических амидов происходил аналогично синтезу сложных эфиров этиленгликоля и ЖКТМ.

Материальный баланс синтеза гетероциклических амидов рассчитан из фактического объема реактора 10 м³, приведен в Таблице 4.5.

Таблица 4.5 - Материальный баланс установки

<i>Взято:</i>	% масс.	кг/реактор
Жирная кислота	75	7500
ДЭТА	25	2500
Всего	100	1,474
<i>Получено:</i>		
Смесь ГАМ	88	8800
Вода	12	1200
Всего	100	10000

Синтезированный гетероциклический амид анализировался на соответствия техническим требованиям (Таблица 4.6).

Таблица 4.6 - Характеристика смеси ГАМ, полученной по технологической схеме

Наименование показателя	Значение
1. Плотность, кг/м ³	930
2. Кислотное число, мг КОН/г	4
3. Вязкость при 40°C, мм ² /с	9
4. Аминное число, мг HCl/г	180
5. Температура застывания, °C	5

Смазывающую добавку к дизельным топливам «Ялан» (Таблица 4.6) получали смешиванием в течение 2 часов при температуре 60-80 °C в реакторе P1 (P2) синтезированного сложного эфира этиленгликоля и ЖКТМ с добавкой 1% полученного гетероциклического амида.

По завершении смешивания продукт анализировался лабораторией на соответствие техническим условиям [125] (Таблица 4.7). При соответствии параметров ТУ, смазывающая добавка отгружалась конечному потребителю.

В заключение хотелось бы обратить внимание на некоторые опасности производства, обусловленные особенностями технологического процесса, а именно: применение пожароопасных, взрывоопасных продуктов, осуществление технологического процесса при высокой температуре (до 200 °C) и т.д.

Таблица 4.7 – Физико-химические показатели смазывающий добавки к дизельным топливам «Ялан»

Показатель	Значение показателя по ТУ 2458-015-22650721-2020
1. Внешний вид	От светлого до темно коричневого
2. Плотность при 40 °С, кг/м ³ , не менее:	800
3. Вязкость кинематическая при 50 °С, мм ² /с, не менее	10
4. Растворимость в нефтепродуктах	Полная
5. Температура застывания, °С, не выше	-30

Основные газоопасные зоны на установке включают места отбора проб, где существует повышенная пожарная опасность, особенно в процессах, связанных с обращением продуктов при температурах, близких к температурам самовоспламенения или превышающих их. Все нефтепродукты и реагенты, используемые и получаемые на установке, обладают пожаро- и взрывоопасными свойствами.

Опытная установка классифицируется по степени пожарной опасности как категория В1. Санитарная характеристика данной установки соответствует группе 1в согласно СНиП 2.09.04-87. Для обеспечения безопасности технологического процесса предусмотрены специальные меры, включающие оснащение рабочих мест средствами индивидуальной защиты.

Емкости Е1-Е4 оборудованы системами предохранительных клапанов, сбрасывающих избыточное давление в атмосферу, что предотвращает возможные аварии., насосы, перекачивающие горючие жидкости, снабжены двойным торцевым уплотнением и средствами дистанционного отключения подачи продукта, запорная арматура максимально приближена к аппаратам и находится в зоне, удобной для обслуживания. Кроме того, для основных технологических параметров (температура, давление, вес) в реакторах Р-1 и Р-2 предусмотрена светозвуковая сигнализация.

Далее обратим внимание на определенные опасности производства, которые обусловлены особенностями используемого оборудования. При

эксплуатации аппаратов и оборудования возникают опасности, специфичные для каждого вида оборудования. При перекачке ЛВЖ, ГЖ, сжиженных газов должны применяться насосы с двойным торцевым уплотнением с контролем утечки уплотнительной жидкости. Из-за несоблюдения описанных выше правил безопасности возможны аварийные ситуации. Рассмотрим далее способы их предупреждения и локализации.

Разгерметизация емкости выброс опасного вещества, пожар. Эта аварийная ситуация может возникнуть из-за ошибки в действиях персонала при монтаже установки или из-за нарушения целостности конструкции. В данном случае действия персонала должны быть направлены на уменьшение количества опасного вещества в выбросе: следует оперативно отключить поврежденный участок (оборудование) от системы и освободить его от технологической среды перекачкой (перепуском) в резервную емкость. Далее необходимо проверить правильность затяжки фланцевых и резьбовых соединений, закрыть запорную арматуру на поврежденном трубопроводе. Также следует максимально локализовать место протечки (песком, сбором в тару).

Еще одной аварийной ситуацией может стать повреждение фланцевого соединения арматуры на линии выхода продукта из емкости, повлекшее за собой выброс опасного вещества и пожар. В данном случае ошибка заключается в действиях персонала при монтаже, приведшая к нарушению целостности конструкции. Для предупреждения описанной ситуации необходимо регулярно проверять правильность затяжки фланцевых и резьбовых соединений.

При возникновении описанной ситуации нужно немедленно закрыть запорную арматуру на поврежденном трубопроводе, а для уменьшения количества опасного вещества в выбросе – оперативно отключить поврежденный участок (оборудование) от системы и по возможности освободить его от технологической среды, откачав массу в резервную емкость насосом.

Также необходимо максимально локализовать место протечки (песком, сбором в тару).

Следующей аварийной ситуацией, к которой следует быть готовыми, является разгерметизация реакторов, повлекшая за собой выброс опасного вещества, загазованность в помещении и пожар. Такая ситуация может возникнуть из-за ошибки персонала при монтаже установки, повлекшей за собой нарушение целостности конструкции. Действия сотрудников в этой ситуации должны быть следующими: при разгерметизации реакторов Р-1 и Р- 2 необходимо откачать содержимое из них насосами Н-1 и Н-2 в емкость Е-8 (на схеме не обозначена), а при аварии в Е1-Е4 перекачать продукт из нее в Е-8 насосом Н-3,4;

При разгерметизации емкости хранения Е-1 - Е-4 и выбросе опасного вещества, загазованности в помещении и образовании топливно- воздушной смеси, которая может повлечь за собой взрыв, также следует быть готовыми к незамедлительному выполнению действий по предотвращению аварийной ситуации.

Необходимо немедленно закрыть запорную арматуру на аварийной ёмкости и, для уменьшения количества опасного вещества в выбросе нужно оперативно отключить поврежденный участок (оборудование) от системы и по возможности освободить его от технологической среды, откачав насосом содержимое в резервную емкость. Также следует максимально локализовать место протечки (песком, сбором в тару).

Необходимо обратить внимание на такую аварийную ситуацию, как разгерметизация системы циркуляционного горячего теплоносителя, которая может повлечь за собой пожар. Данный вид внештатной ситуации также возникает из-за нарушения целостности конструкции. В данном случае персоналу также необходимо закрыть запорную арматуру на аварийном участке и, а в случае разгерметизации емкости, в которой хранится теплоноситель АМТ-300, откачать содержимое (перепустить) с помощью насоса циркуляции теплоносителя в резервную емкость.

3.5 Расчет себестоимости продукции

Для оценки средней стоимости разработанных присадок на основе сложных эфиров и гетероциклических амидов в Таблицах 4.9-4.10 представлены материальные балансы получения 1 тонны этих присадок.

Стоимость жирных кислот талового масла, используемого в качестве сырья для синтеза присадок, колеблется от 120 до 165 тысяч рублей за тонну в зависимости от завода-производителя и региона продажи.

Таблица 4.8 – Расчет себестоимости 1 тонны сложного эфира этиленгликоля и ЖКТМ

Наименование статей затрат	Стоимость за 1 т тыс. руб.	Кол-во, % на 1 т эфира	Итого стоимость, тыс. руб (1 т эфира)
Сырьё и основные материалы			
Этиленгликоль	80,0	20	16,0
ЖКТМ	120,0	80	96,0
Серная кислота	20,0	2	0,4
K ₂ CO ₃			1,2
Итого	-	102	113,6
Энергетические затраты [126]			
Вода	-	-	0,6
Электроэнергия	-	-	5,6
Итого:	-	-	6,2
Итого себестоимость 1 тонны сложного эфира ЭГ и ЖКТМ			119,8

На основании данных Таблицы 4.8 видно, что затраты на производство 1 тонны сложного эфира без учёта амортизационных отчислений, зарплаты, эксплуатационных и прочих заводских расходов составляют 119,8 тысяч рублей.

Средние совокупные затраты на амортизацию оборудования, зарплату, эксплуатацию и прочие заводские расходы составляют примерно 50% от затрат на сырьё и вспомогательные реагенты.

Таким образом, полная себестоимость получения сложного эфира этиленгликоля и ЖКТМ составит 179,7 тысяч рублей за тонну.

Стоимость ДЭТА используемый в качестве сырья для синтеза ГАМ, колеблется от 530 до 1650 тысяч рублей за тонну в зависимости от завода-производителя.

На основании данных Таблицы 4.9 видно, что затраты на производство 1 тонны ГАМ без учёта амортизационных отчислений, зарплаты, эксплуатационных и прочих заводских расходов составляют 257 тысяч рублей.

Таблица 4.9 – Материальный баланс получения 1 тонны гетероциклического амида ЖКТМ

Наименование статей затрат	Стоимость за 1 т, тыс. руб.	Кол-во, % / 1 т ГАМ	Итого стоимость, тыс. руб/1 т ГАМ
Сырьё и основные материалы			
ДЭТА	650,0	25	162,5
ЖКТМ	120,0	75	90,0
Итого:	-	102	252,5
Энергетические затраты [126]			
Вода	-	-	0,3
Электроэнергия	-	-	4,2
Итого:	-	-	4,5
Итого себестоимость 1 тонны ГАМ			257,0

Средние совокупные затраты на амортизацию оборудования, зарплату, эксплуатацию и прочие заводские расходы составляют примерно 50% от затрат на сырьё и вспомогательные реагенты.

Таким образом, полная себестоимость получения ГАМ составит 385,5 тысяч рублей за тонну (Таблица 4.10)

Таблица 4.10 – Материальный баланс получения 1 тонны смазывающий присадки «Ялан» по ТУ 2458-015-22650721-2020

Наименование статей затрат	Стоимость за 1 т, тыс. руб.	Кол-во, % потраченного на 1 тн. «Ялан»	Итого стоимость, тыс. руб (1 тн. «Ялан»)
Сырьё и основные материалы			
Сложный эфир ЭГ и ЖКТМ	119,8	99	118,602
ГАМ	257	1	2,57
Итого	-	100	121,172
Энергетические затраты			
Электроэнергия	-	-	1,25
Итого:	-	-	1,25
Итого себестоимость 1 тонны смазывающий присадки «Ялан»			122,42

На основании данных Таблицы 4.10 видно, что затраты на производство 1 тонны присадки «Ялан» по ТУ 2458-015-22650721-2020 составляет 122,42 т.руб.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

Разработана принципиальная технологическая схема опытно-промышленного производства сложных эфиров этиленгликоля и ЖКТМ, сложных эфиров диоксанового спирта и ЖКТМ, а также получения производных ЖКТМ и ДЭТА.

Технологическая схема включает следующие стадии процесса:

- 1) Прием и хранение сырья.
- 2) Синтез сложного эфира (или гетероциклических амидов) под вакуумом.
- 3) Стадия нейтрализации кислых компонентов.
- 4) Стадия получения присадки «Ялан».

Разработанный процесс позволяет получать на одном и том же оборудовании без изменения технологической схемы вышеуказанные соединения объемом 120 тонн в месяц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Разработаны и внедрены способы получения сложных эфиров из кислот таллового масла, спиртов, гликолей, тетраолов (катализатор концентрированная серная кислота в дозировке 2% масс.), улучшающих смазывающие характеристики дизельных топлив.

2 Установлено, что добавление в дизельное топливо сложных эфиров этиленгликоля и жирных кислот таллового масла в концентрации 0,5% масс. снижает диаметр пятна износа с 612 мкм до 410 мкм.

3 Установлено, что введение в состав глубокоочищенных дизельных топлив сложных эфиров этиленгликоля и жирных кислот таллового масла в концентрации 0,5% масс. позволяет снизить диаметр пятна износа с 612 мкм до 410 мкм., а сложных эфиров жирных кислот таллового масла и промышленной фракции диоксановых спиртов концентрацией 0,5% масс., наряду со снижением диаметра пятна износа с 612 мкм до 420 мкм позволяет сохранить и антиокислительную стабильность.

4 На основе разработанных эфиров этиленгликоля и гетероциклического амида разработана комплексная присадка к глубокоочищенным дизельным топливам позволяющая повысить их смазывающую способность (диаметр пятна износа снижается с 612 до 410 мкм) и химическую стабильность (йодное число снижается с 0,39 до 0,18 г I₂/100 г).

5 Разработанная технологическая схема процесса получения присадок на основе кислот таллового масла реализована в опытно-промышленных масштабах для выпуска комплексной присадки к дизельным топливам «Ялан», выпускаемой по техническим условиям № 2458-015-22650721-2020 объемом 120 тонн в месяц.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ГАМ - гетероциклический амид

ГЖХ – газожидкостная хроматография

ДТ – дизельное топливо

ДЭТА – диэтилентриамин

ЖКТМ – жирные кислоты таллового масла

ПСМА – полистирол-малеиновый ангидрид

СДПИ – скорректированный диаметр пятна износа

ЭГ – этиленгликоль

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилов А.М. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив / А.М. Данилов. – М.: Химия, 1996. – 232 с.
2. Гришкин Дмитрий Викторович. Современные требования к качеству дизельных топлив // Наука без границ. – 2016. – №5 (5). – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennye-trebovaniya-k-kachestvu-dizelnyh-topliv>.
3. Губайдуллин Н.М. Экономия, экология и безопасность при работе с нефтепродуктами / Н.М. Губайдуллин, Р.М. Ишмаков. – Москва, 2016. – 272 с.
4. Ахметов А.Ф. Разработка метода синтеза полифункциональной присадки к дизельному топливу на основе производных карбоновых кислот и исследование эффективности её действия / А.Ф. Ахметов, Л.М. Халилов, О.А. Баулин, К.С. Нелькенбаум, С.Я. Нелькенбаум // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2021. – № 2. – С. 29-33.
5. Ламок М.В. Сравнение физико-химических свойств дизельного топлива с требованиями стандарта / М.В. Ламок, А.О. Ефанова // Материалы и технологии XXI века: Сборник Тезисов Всероссийской с международным участием школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Казань, 05–06 декабря 2024 года. – Казань: ООО «Редакционно-издательский центр «Школа», 2024. – С. 169-180.
6. Беляков В.М. О смазывающих свойствах индивидуальных углеводородов и их смесей / В.М. Беляков, О.А. Баулин, М.Н. Рахимов [и др.] // Нефтегазовое дело. – 2016. – Т. 14, № 4. – С. 87-90.
7. Виноградов Г.В. Новые методы и результаты исследования противоизносных и антифрикционных свойств смазочных материалов. Присадки к маслам и топливам / Г.В. Виноградов; под ред. С.Э. Крейна, П.И. Санина, В.Н. Монастырского, Е.А. Эминова: труды научно-технического

совещания. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 455 с.

8. Данилов А.М. Оптимизация качества нефтяных топлив присадками и добавками / А.М. Данилов, Б.А. Энглин, А.А. Селягина. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988. – 64 с.

9. Сорокина А.С. Регулирование седиментационной устойчивости дизельных топлив при холодном хранении / А.С. Сорокина, Л.В. Иванова, Е.А. Буров, В.Н. Кошелев // Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина. – 2021. – № 3(304). – С. 128-136.

10. Перекрестов А.П. Перспективы производства и популяризации в России отечественных противоизносных присадок для малосернистых дизельных топлив и моторных смазочных масел / А.П. Перекрестов, В.А. Чанчиков, С.А. Свекольников [и др.] // Успехи современной науки и образования. – 2016. – Т. 5, № 7. – С. 80-85.

11. Данилов А.М. Применение присадок в топливах / А.М. Данилов // Мир нефтепродуктов. – №5. – 2009. – С. 3-9.

12. Махмудова Л.Ш. Производство низкозастывающих дизельных топлив на российских НПЗ: состояние и перспективы / Л.Ш. Махмудова, Х.Х. Ахмадова, Ж.Т. Хадисова [и др.] // Российский химический журнал. – 2017. – Т. 61, № 2. – С. 75-97.

13. ГОСТ 10579–88 (с изменениями от 1995) «Форсунки дизелей. Общие технические условия». – М.; ИПК Издательство стандартов, 1988. – 8 с.

14. Быченин А.П. Повышение ресурса плунжерных пар топливного насоса высокого давления тракторных дизелей применением смесового минерально-растительного топлива: дисс. ... канд. техн. наук: 05.20.03 / Быченин Александр Павлович. – Пенза, 2009. – 134 с.

15. Володько О.С. Использование органических поверхностно-активных веществ в качестве противоизносных присадок к дизельному топливу / О.С. Володько, А.П. Быченин, А.Л. Хохлов // Вестник Ульяновской государственной сельскохозяйственной академии. – 2022. – № 3(59). – С. 12-19.

16. Зандерманн, В. Природные смолы, скипидары, талловое масло (химия и технология) / Перевод с нем. Б. Д. Богомолова и Л. А. Селезневой; под ред. Б.Д. Богомолова. – Ленинград: Лесная промышленность, 1964. – 576 с.
17. Литвинов И.С. Использование биодизельной смеси в дизельных двигателях в условиях Восточной Сибири / И.С. Литвинов, И.С. Бубнов // Научные исследования студентов в решении актуальных проблем АПК: Материалы региональной студенческой научно-практической конференции с международным участием, посвященной 70-летию Победы в Великой Отечественной войне и 100-летию со Дня рождения А.А. Ежевского, в 3-х частях, Иркутск, 25–26 марта 2015 года. Том часть III. – Иркутск: Иркутский государственный аграрный университет им. А.А. Ежевского, 2015. – С. 204-210.
18. Гришина И.Н. Многофункциональная присадка к дизельным топливам / И.Н. Гришина, С.Т. Башкатова, Л. Эррера, И.М. Колесников // ХТТМ. – №3. – 2007. – С.25-29.
19. Кондрашев Д.О. Развитие отечественных технологий нефтепереработки в условиях глобальной конкуренции с мировыми лидерами / Д.О. Кондрашев // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2015. – № 11. – С. 3-6.
20. Тараканов Г.В. Отечественные присадки для ЕВРО-5 опыт подбора и результаты испытания при производстве дизельного топлива / Г.В. Тараканов, О.Ю. Павлюковская, А.В. Мельниченко [и др.] // Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2017. – № 4(64). – С. 58-61.
21. Митусова Т.Н. Дизельные и биодизельные топлива / Д.Н. Митусова, М.В. Калинина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. – №10.– С. 11-14.
22. Лиханов В.А. Применение рапсового масла и этанола в дизельном двигателе / В.А. Лиханов, О.П. Лопатин // Инженерные технологии и системы. – 2022. – Т. 32. – № 3. – С. 373-378.

23. Митусова Т.Н. Дизельные топлива и присадки, допущенные к применению в 2001-2004 гг. / Д.Н. Митусова, Е.Е. Сафонова, Г.А. Брагина, Л.В. Бармина // Нефтепереработка и нефтехимия. – №1. – 2006. – С. 12-14.

24. Виноградов Н.Н. Проблемы топливоснабжения и перспективы использования альтернативных топлив в дизельных ДВС / Н.Н. Виноградов, А.Д. Зайцев, С.В. Захаров // Роль научно-исследовательской работы обучающихся в развитии АПК: Сборник всероссийской (национальной) научно-практической конференции, Омск, 05 февраля 2020 года. – Омск: Омский государственный аграрный университет имени П.А. Столыпина, 2020. – С. 59-63.

25. Гайворонский А.И. Проблемы и перспективы использования безуглеродных и низкоуглеродных моторных топлив в условиях различных сценариев перехода к углеродно-нейтральной энергетике / А.И. Гайворонский, В.М. Гордин, В.А. Марков // Двигателестроение. – 2022. – №2. – С. 4-11.

26. Дунин А.Ю. Улучшение энергетических и экологических показателей дизельного ДВС путем применения водородосодержащей добавки / А.Ю. Дунин // Известия МГТУ МАМИ. – 2022. – Т. 16, №2. – С. 125-129.

27. Горелова О.М. Исследование возможности переработки жиросодержащих отходов производства растительных масел / О.М. Горелова, Н.И. Кравченко // Ползуновский вестник. – 2015. – №4-1. – С. 68-71.

28. Gerhard K. Steidley K.R. Lubricity of Components of Biodiesel and Petrodiesel. The Origin of Biodiesel Lubricity / K. Gerhard, K.R. Steidley // Energy & Fuels. – 2005. – №19. – P. 1192-1196.

29. Патент № US6280488B1. США. Присадки и композиции для жидкого топлива / Брид Диллворт – автор, заявитель и патентообладатель, Оксфорд, (US); заявл.28.08.2001, опубл.20.09.2001.

30. Патент № US5833722A. США. Использование азотсодержащих

соединений как продуктов реакции амина и карбоновой кислоты в смеси с эфиром многоатомного спирта и карбоновой кислоты / Brian William, Davies Rinaldo, Caprotti Brid Dilwortho – автор, заявитель и патентообладатель, Оксфорд, (US); заявл.14.04.1998, опубл.20.05.1998.

31. Патент № US6328771B1. США. Улучшающие смазывающие способности топлива композиции, синтезируемые по реакции карбоновых кислот с гетероциклическим ароматическим амином / (David J. Moreton – автор, заявитель и патентообладатель, New Hampton, (US); заявл.12.03.1998, опубл.20.04.1998.

32. Wei D.P. The Lubricity of fuels II. Wear Studies Using Model Compounds / W.P. Wei // *Acta Petrolei Sinica*. – №4. – 1990. – P. 90-94.

33. Singh D. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel / D. Singh, D. Sharma, S. L. Soni [et al.] // *Fuel*. – 2020. – Vol. 262. – P. 116-140.

34. Микколен С. Преимущества возобновляемого дизельного топлива / С. Микколен // *Нефтегазовые технологии*. – 2008. – №6. – С. 76-80.

35. Verma P, Sharma M. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks / P. Verma, M. Sharma // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – №62. – P.1063-1069.

36. Freedman B., Pryde, E.H., Kwolek W. Thin layer chromatography/flame ionization analysis of transesterified vegetable oils / B. Freedman, E.H. Pryde, W. Kwolek // *J. Am. Oil Chem. Soc.* – №61. – 1984. – P.1638-1641.

37. Fukuda H., Kondo A., Nöda H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils / H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda // *Journal of Bioscience and Bioengineering*. – 2001. – №44. – P. 405-408.

38. Koul R. A review on the production and physicochemical properties of renewable diesel and its comparison with biodiesel / R. Koul, N. Kumar, R.C. Singh // *Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*.

– 2019. – P.112-122.

39. Komers K. Kinetics and mechanism of the KOH – catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production / K. Komers // *European Journal of Lipid Science and Technology*. – 104(11). – 2002. – P. 728-733.

40. Khan A.K. Research into biodiesel kinetics & catalyst development / A.K. Khan. – University of Queensland, Brisbane, Queensland, 2002. – 41 p.

41. Mittelbach M., Trathnigg B. Kinetics of alkaline catalyzed methanolysis of sunflower oil / M. Mittelbach, B. Trathnigg // *Fat Science and Technology*. – 92(4). – 1990. – P. 145-149.

42. Suppes G.J. Calcium Carbonate Catalyzed and Oils / Suppes G.J., Bockwinkel K., Lucas S., Botts J.B., Mason M.H., Heppert A.J. // *J. Am. Oil Chem. Soc.* – 78. – 2001. – P. 139-143.

43. Liu Y. Catalytic oxidation of chlorobenzene on supported manganese oxide catalysts / Y Liu, M Luo, Z Wei, Q Xin, P Ying, C Li // *J. Am. Oil Chem Soc.* – 1994. – №71. – P. 1179-1182.

44. Freedman B, Butterfield R.O., Pryde E.H. Transesterification kinetics of soybean oil / B. Freedman, R.O. Butterfield, E.H. Pryde // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – 1986. – №63(10). – P. 1375-1378.

45. Lotero E. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis / Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D.E., Suwannakarn, K., Bruce, D.A., Goodwin, J.G. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – №44. – 2005. – P. 5353-5359.

46. Rudolph V. Transesterification of vegetable oil to biodiesel over MgO-functionalized mesoporous catalysts / E/ Li, V. Rudolph // *Energy & Fuels*. – 2007. – №22(1). – P. 145-149.

47. Lukić I. Kinetics of sunflower and used vegetable oilmethanolysis catalyzed by CaO·ZnO / Ivana Lukić, Željka Kesić, Svetolik Maksimović, Miodrag Zdujić, Hui Liu, Jugoslav Krstić, Dejan Skala // *Fuel*. – Volume 113. – November 2013. – P. 367-369.

48. Hsu A., Jones K., Manner W.N. C-terminal his-tagging results in substrate specificity changes of the thioesterase I from *E. coli* / A. Hsu, K. Jones,

W.N. Manner // J. Am. Oil Chem. Soc. – 2001. – №4. – P. 585-588.

49. Reddy C, Reddy V, Oshel R, Verkade JG. Room-temperature conversion of soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by nanocrystalline calcium oxides // Energy and Fuels // Energy & Fuels. – 2010. – №3. – p. 1310-1314.

50. Li E, Rudolph V. Transesterification of vegetable oil to biodiesel over MgO-functionalized mesoporous catalysts // Energy & Fuels. – 2007. – №22. – P. 145-149.

51. Babu NS et al. Room-temperature transesterification of edible and nonedible oils using a heterogeneous strong basic Mg/La catalyst // Energy & Fuels. – 2008. – №22(3). – P.1965-1968.

52. Ngamcharussrivichai C, Wiwatnimit W, Wangnoi S. Modified dolomites as catalysts for palm kernel oil transesterification // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2007. – №27(1). – P.24-28.

53. Serio D.M. et al. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2006. – №45(9). – P. 3009-3014.

54. Zafiropoulos N.A. et al. Catalytic synthesis of biodiesel from high free fatty acid-containing feedstocks // Chemical Communications. – 2007. – №35. – P. 3670-3672.

55. Kawashima A, Matsubara K, Honda K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production // Bioresource Technology. – 2008. – №99(9). – P. 3439-3443.

56. Jackson M.A., King J.W. Methanolysis of seed oils in flowing supercritical carbon dioxide / Michael A Jackson, Jerry W King // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 1996. – №4. – P. 353-359.

57. Knothe G. Analytical Methods Used in the Production and Fuel Quality Assessment of Biodiesel / G. Knothe // Transactions of the ASAE. – 2001. – Vol. 44.– P.193-199.

58. Ma F. The effects of catalyst, free fatty acids and water on transesterification of beef tallow / F. Ma, L.D. Clements, M.A. Hanna // Trans.

ASAE. – 41. – 1998. – P.1261-1265.

59. Lin Qi. A Comprehensive Review of Palm Oil in Biodiesel Production: From Cultivation to Market / Qi. Lin, W. Zhou // Journal of Energy Bioscience. – 2024. – №4. – P. 166-169.

60. Krishnan Sh. G. A review of magnetic solid catalyst development for sustainable biodiesel production / Sh. G. Krishnan, F.L. Pua, F. Zhang // Biomass and Bioenergy. – 2021. – Vol. 149. – P. 106-109.

61. Wan Osman W.N.A. Comparative review of biodiesel production and purification / W.N.A. Wan Osman, M.H. Rosli, W.N.A. Mazli, Sh. Samsuri // Carbon Capture Science & Technology. – 2024. – Vol. 13. – P. 1002-1014.

62. Elgharbawy A. Transesterification reaction conditions and low-quality feedstock treatment processes for biodiesel production- A review / A. Elgharbawy, W. Sadik, O. Sadek, M. Kasaby // Journal of Petroleum and Mining Engineering. – 2021. – No. 3. – P. 98-103.

63. Fatimah Is. Mesoporous Silica-Based Catalysts for Biodiesel Production: A Review / Is. Fatimah, G. Fadillah, S. Sagadevan [et al.] // ChemEngineering. – 2023. – Vol. 7, No. 3. – P. 56-60.

64. Xie W. Magnetic solid catalysts for sustainable and cleaner biodiesel production: A comprehensive review / W. Xie, J. Li // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2023. – Vol. 171. – P. 113-117.

65. Ahmad A.F. Catalytic Transesterification of Coconut Oil in Biodiesel Production: A Review / A.F. Ahmad, N. Zulkurnain, S. Ja. M. Rosid [et al.] // Catalysis Surveys from Asia. – 2022. – Vol. 26, No. 3. – P. 129-143.

66. Khan H.M. Heterogeneous Catalyzed Biodiesel Production Using Cosolvent: A Mini Review / H.M. Khan, T. Iqbal, S. Yasin [et al.] // Sustainability. – 2022. – Vol. 14, №. 9. – P. 5062-5065.

67. Aderibigbe F.A. Current trends and new perspectives in biodiesel production: a focused review on interesterification reaction / F.A. Aderibigbe, B.T. Bello, R.O. Adebayo [et al.] // Journal of the nigerian society of chemical engineers. – 2022. – Vol. 37, №. 2. – P. 33-45.

68. Chimezie E.C. Biodiesel production from nonedible feedstocks catalyzed by nanocatalysts: A review / E.C. Chimezie, X. Zhang, O.S. Djandja [et al.] // Biomass and Bioenergy. – 2022. – Vol. 163. – P. 1065-1069.
69. Almena A. Integrated biodiesel facilities: review of glycerol-based production of fuels and chemicals / A. Almena, L. Bueno, M. Díez, M. Martín // Clean Technologies and Environmental Policy. – 2018. – Vol. 20, №7. – P. 1639-1661.
70. Gao L. On the Oxidative Degradation and Stabilization of Future Jet Fuels (Doctoral dissertation, Duquesne University) [Электронный ресурс] / L. Gao. – Режим доступа: <https://dsc.duq.edu/etd/567>
71. Xie W., Li H. Alkylation of Toluene with Isopropyl Alcohol over Chemical Liquid Deposition Modified HZSM-5 under Atmospheric and Supercritical Operations / Xie W., Li H. // J. Mol. Catal. A: Chem.– 2006. – №1. – P. 202-205.
72. Changmai B. Widely used catalysts in biodiesel production: A review / B. Changmai, L. Rokhum, C. Vanlalveni [et al.] // RSC Advances. – 2020. – Vol. 10, №68. – P. 41625-41679.
73. Athar, M. A review of the feedstocks, catalysts, and intensification techniques for sustainable biodiesel production / M. Athar, S. Zaidi // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2020. – Vol. 8, No. 6. – P. 1045-1053.
74. Julian A. Sanchez. Alternative carbon based acid catalyst for selective esterification of glycerol to acetylglycerols / Julian A. Sanchez // Applied Catalysis A: General. – 2011. – № 405 – P. 55-59.
75. Shanhui Zhu. Design of a highly active silver- exchanged phosphotungstic acid catalyst for glycerol esterification with acetic acid / Shanhui Zhu, Xiaoqing Gao, Fang Dong // Journal of Catalysis. – 2013. – №306. – P. 155-160.
76. Vasistha S. Current advances in microalgae harvesting and lipid extraction processes for improved biodiesel production: A review / S. Vasistha, A. Khanra, M.P. Rai, M. Clifford // Renewable and Sustainable Energy Reviews.

– 2021. – Vol. 137. – P. 1104-1198.

77. Wenfei Hu. Selective esterification of glycerol with acetic acid to diacetin using antimony pentoxide as reusable catalyst / Wenfei Hu, Yan Zhang, Yizheng Huang // *Journal of Energy Chemistry*. – 2015. – №4. – P. 1-8.

78. Ravelo M. Esterification of glycerol and ibuprofen in solventless media catalyzed by free CALB: Kinetic modeling / Ravelo M., Fuente E., Blanco A. // *Biochemical Engineering Journal*. – 2015. – №10(1). – P. 228-231.

79. Gholami, A. Recent Advances of Biodiesel Production Using Ionic Liquids Supported on Nanoporous Materials as Catalysts: A Review / A. Gholami, F. Pourfayaz, A. Maleki // *Frontiers in Energy Research*. – 2020. – Vol. 8. – P. 144-156.

80. Gufrana T. In-situ transesterification of single-cell oil for biodiesel production: a review / T. Gufrana, H. Islam, Sh. Khare [et al.] // *Preparative Biochemistry and Biotechnology*. – 2023. – Vol. 53, №2. – P. 120-135.

81. Lozano P. Clean Enzymatic Preparation of Oxygenated Biofuels from Vegetable and Waste Cooking Oils by Using Spongelike Ionic Liquids Technology, ACS Sustain / P. Lozano, C. Gomez, A. Nicolas, R. Polo, S. Nieto, J.M. Bernal, E. García-Verdugo, S.V. Luis // *Chem. Eng.* – 2016. – №4. – P. 6125-6128.

82. Lapuerta M. Effect of a glycerol-derived advanced biofuel – FAGE (fatty acid formal glycerol ester) – on the emissions of a diesel engine tested under the new european driving cycle / M. Lapuerta, J. Rodriguez-Fernandez, R. Garcia-Contreras // *Energy*. – 2015. – №93. – P. 568-570.

83. Wahyuningsih T.D. Synthesis of dioxo-dioxane and di-oxo-dioxepane ethyl oleate derivatives as bio-lubricant base stocks / T.D. Wahyuningsih, Y.S. Kurniawan // *Indonesian Journal of Chemistry*. – 2020. – №20 (3). – P. 504-508.

84. Machado Y.L. Study of pressure and temperature influence on rapeseed biodiesel oxidation kinetics using PetroOXY method / Y. L. Machado, J. L. C. Fonseca, J. Q. Malveira, A. A. Dantas Neto, T. N. C. Dantas // *Fuel*. –

2020. – Vol. 282. – P. 223-225.

85. Samukawa T. Biodiesel fuel production from plant oil catalyzed by *Rhizopus oryzae* lipase in a water-containing system without an organic solvent / Samukawa T., Kaieda M., Matsumoto T., Ban K., Kondo A., Shimada Y., Nöda H., Fukuda U.M. // J. Biosci. Bioeng. – 2000. – №90. – P. 180-188.

86. Виппер А.Б. Влияние качества топлива и масла на работу устройств по очистке выхлопных газов автомобильных дизелей / А.Б. Виппер // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – №9. – С. 35-40.

87. Gao Li. On the Mechanisms of Formation of Thermal Oxidative Deposits in Jet Fuels. Are Unified Mechanisms Possible for Both Storage and Thermal Oxidative Deposit Formation for Middle Distillate Fuels? Bruce Beaver // Energy & Fuels. – 2005. – №19 (4). – P. 1574-1579.

88. Данилов А.М. Повышение химической стабильности вторичных топлив присадками / А.М. Данилов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1997. – 64 с.

89. Окисление углеводородов в жидкой фазе: сборник статей / Институт химической физики АН СССР; ред. Н.М. Эмануэль. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 334 с.

90. Евдокимов А.Ю. Топлива и смазочные материалы на основе растительных и животных жиров / А.Ю. Евдокимов, И.Г. Фукс, Л.Н. Багдасаров, А.А. Геленов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1992. – 120 с.

91. Глазков Ю.Е. Виды жидкого биотоплива для дизелей и пути его получения / Ю.Е. Глазков // В сб.: Современная наука: теория, методология, практика: материалы IV Всероссийской национальной научно-практической конференции. – 2022. – С. 202-212.

92. Глазков Ю.Е. Потенциал производства дизельного биотоплива в Российской Федерации / Ю.Е. Глазков // В сб.: Современная наука: теория, методология, практика: материалы IV Всероссийской национальной научно-практической конференции. – 2022. – С. 205-208.

93. Уханов Д.А. Термоокислительная стабильность дизельного смесового топлива / Д.А. Уханов, А.Д. Черепанова, А.П. Уханов, А.А.

Хохлов // Нива Поволжья. – 2022. – №1(62). – С. 203-209.

94. Миначев Х.М., Окислительно-восстановительный катализ на цеолитах / Х.М. Миначев, В.В. Харламов; отв. ред. В.М. Грязнов; АН СССР, Ин-т органической химии им. Н. Д. Зелинского. – Москва: Наука, 1990. – 148 с.

95. Мустафин А.Р. Влияние ненасыщенных углеводородов на смазывающие свойства малосернистых дизельных топлив / А.Р. Мустафин, О.А. Баулин, М.Н. Рахимов // VII Конгресс нефтегазопромышленников России. Нефтегазопереработка и нефтехимия. – 2007: материалы конференции, 2007. – С. 111-114.

96. Машнич В.В. Экспериментальные исследования влияния концентрации депрессорной присадки на изменение низкотемпературных свойств дизельных фракций / В.В. Машнич, А.А. Павлова, Е.В. Францина, М.В. // Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), Инженерная школа природных ресурсов (ИШПР), Отделение химической инженерии (ОХИ); науч. рук. Н. И. Кривцова. – Томск, 2020. – С. 90-98.

97. Журавлев А.В. Получение арктических дизельных топлив / А.В. Журавлев, М.В. Гилева, В.Е. Иванова, Л.Г. Тархов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2019. – № 1. – С. 35-39.

98. Овчинникова Т.Ф. Опыт освоения производства дизельных топлив с депрессорными присадками в ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез. Обзор / Т.Ф. Овчинникова, Н.Н. Хвостенко, Т.Н. Митусова и др. – М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 1997. – 53 с.

99. Мухторов Н.Ш. Влияние состава и структуры сополимеров на основе алкилметакрилатов на их депрессорные свойства в дизельные топлива / Н.Ш. Мухторов, А.С. Колокольников, М.А. Чугунов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2013. – № 9. – С. 30-34.

100. Мухторов Н.Ш. Эффективность депрессорных и

диспергирующих присадок в зависимости от фракционного состава дизельных топлив / Н.Ш. Мухторов, С.А. Карпов, В.М. Капустин // Нефтепереработка и нефтехимия. –2012. – № 10. – С. 46-49.

101. Хань Ч. Выбор депрессорных присадок для дизельных топлив / Чен Хань, Куи Зен, Хуалинь Линь, Пен Ван // Химия и технология топлив и масел. – 2010. – № 5. – С. 18-24.

102. Пепеляев С.Н. Определение оптимальной концентрации депрессорных и диспергирующих присадок в дизельных топливах / С.Н. Пепеляев // Химия и технология топлив и масел. – 2011. – № 5. – С. 54-56.

103. ГОСТ Р52368-2005. Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. – М.: Стандартиформ, 2009. – 28 с.

104. ТУ 20.14.71-001-32497462-2019. Сырое талловое масло марки СТМ2.

105. ТУ 6-02-914-86. Диэтилентриамин технический.

106. ГОСТ 19710-83. Этиленгликоль. Технические условия. – М.: Стандартиформ, 2019. – 16 с.

107. ГОСТ 2222-95. Метанол технический. – Минск, Межгосударственный совет по метрологии, стандартизации и сертификации, 2022. – 16 с.

108. ГОСТ 9286-2012. Пентаэритрит технический. – М.: Стандартиформ, 2019. – 17 с.

109. ТУ 2452-015-48158319-2009. Флотореагент-Оксаль.

110. ГОСТ 5985-2022. Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа. – М.: Российский институт стандартизации, 2023. – 8 с.

111. ГОСТ 34277-2017. Определение аминного числа. – М.: Стандартиформ, 2017. – 32 с.

112. ГОСТ Р ИСО 12156-1-2006. Определение смазывающей способности. – М.: Стандартиформ, 2004. – 12 с.

113. Регулирование седиментационной устойчивости дизельных

топлив при холодном хранении / А. С. Сорокина, Л. В. Иванова, Е. А. Буров, В. Н. Кошелев // Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина. – 2021. – № 3(304). – С. 128-136.

114. Телин А.Г. Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов / А.Г. Телин, А.В. Фахреева, Р.Р. Баянов, Н.А. Сергеева, В.В. Рагулин, В.А. Докичев // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2024. – №4(150). – С. 33-39.

115. Баянов Р.Р. Перспективные ингибиторы углекислотной коррозии на основе сульфатированных амидов жирных кислот / Р.Р. Баянов, Н.Т. Муфteeва, А.В. Фахреева, Н.А. Сергеева, В.В. Рагулин, А.Г. Телин, В.А. Докичев // Башкирский химический журнал. – 2023. – Т. 30. – № 4. – С. 34-39.

116. Патент № 2650119 Российская Федерация. Состав экологически чистого дизельного топлива (эчдт) / Н.К. Кондрашева, А.М. Еремеева, К.С. Нелькенбаум. – заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», ООО «Синтез ТНП» (RU); заявл.01.10.2017, опубл.04.09.2018.

117. Патент № 2723116 Российская Федерация. Противоизносная присадка к дизельному топливу с ультранизким содержанием серы / Н.К. Кондрашева, А.М. Еремеева, К.С. Нелькенбаум. – заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» (RU); заявл. 10.08.2019, опубл.06.08.2020.

118. Eremeeva, A. Studying the possibility of improving the properties of environmentally friendly diesel fuels / A. Eremeeva, N. Kondrasheva, K. Nelkenbaum // Scientific and Practical Studies of Raw Material Issues- Proceedings of the Russian- German Raw Materials Dialogue: A Collection of Young Scientists Papers and Discussion, 2019: 12th, St. Petersburg, 27–29 ноября 2019 года. – St. Petersburg, 2020. – P. 108-113.

119. Баулин О.А. Использование лигносульфонатов в производстве антиокислительных присадок к дизельному топливу / О.А. Баулин, А.А. Досова, К.С. Нелькенбаум [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2023. – № 2. – С. 34-38.
120. Lozano P. Clean Enzymatic Preparation of Oxygenated Biofuels from Vegetable and Waste Cooking Oils by Using Spongelike Ionic Liquids Technology, ACS Sustain / P. Lozano, C. Gomez, A. Nicolas, R. Polo, S. Nieto, J.M. Bernal, E. García-Verdugo, S.V. Luis // Chem. Eng. – 2016. – №4. – P. 6125-6129.
121. Lapuerta M. Effect of a glycerol-derived advanced biofuel – FAGE (fatty acid formal glycerol ester) – on the emissions of a diesel engine tested under the new european driving cycle / M. Lapuerta, J. Rodriguez-Fernandez, R. Garcia-Contreras // Energy. – 2015. – №93. – P. 568-571.
122. Нуриева Э.Р. Получение, реакции и применение 2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолана (обзор) / Э.Р. Нуриева, Ю.Г. Борисова, Г.З. Раскильдина, Р.М. Султанова, С.С. Злотский // Журнал общей химии. – 2024. – Т. 94. № 6. – С. 664-690.
123. Романова Н.В. Исследование взаимодействия смоляных кислот живичной сосновой канифоли и фракции диоксановых спиртов / Н.В. Романова, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. – 2005. – Т. 48. – № 5. – С. 144-146.
124. А.Д. Разработка технологии получения имидазолинов – ингибиторов коррозии / А.Д. Бадикова, А.А. Галяутдинова, С.Р. Кашаева, Ф.Х. Кудашева, М.А. Цадкин, Е.С. Мортиков // Нефтехимия. – 2016. – Том 5-6. – №4. – С. 419-422.
125. ТУ 2458-015-22650721-2020. Присадка смазывающая «Ялан».
126. Постоянный технологический регламент производства смазывающей присадки «Ялан» №01-02/2022.

Приложение А
(справочное)

Акт о внедрение результатов диссертационного исследования



ООО «Синтез ТНП»

450028, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Юбилейная, 5, офис/факс (347) 240-43-50,
ИНН 0277008928, ОГРН 102020041894

г. Уфа

АКТ
о внедрении результатов диссертационного исследования
Нелькенбаума Константина Савельевича

На тему: «Получение на основе кислот таллового масла присадок и добавок, улучшающих свойства дизельного топлива».

Настоящим актом подтверждается использование результатов диссертационного исследования Нелькенбаума Константина Савельевича на тему «Получение на основе кислот таллового масла присадок и добавок, улучшающих свойства дизельного топлива».

На основе результатов данной работы в период 2018 - 2024 гг. ООО «Синтез ТНП» (г. Уфа, Республика Башкортостан) освоил и осуществил промышленное производство смазывающей добавки к дизельным топливам «Ялан» по ТУ 2458-015-22650721-2020 (дата введения: 20.08.2020, патент РФ №2650119 «Состав экологически чистого дизельного топлива» и патент РФ 27323116 «Противоизносная присадка к дизельному топливу с ультранизким содержанием серы») на основе эфиров ЖКТМ и этиленгликоля, предназначенной для повышения смазывающей способности дизельных топлив с низким содержанием общей серы.

По данным потребителей: при введении в состав дизельного топлива смазывающей добавки «Ялан» (ТУ 2458-015-22650721-2020) наблюдается повышение ЦЧ с 49 до 53 единиц, уменьшение диаметра пятна износа с 612 до 410 мкм (при 0,5% масс).

Заместитель директора

М.П.



Гумиров Т.Р

/

Приложение Б

(справочное)

Патент на изобретение №2723116

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2723116

**ПРОТИВОИЗНОСНАЯ ПРИСАДКА К ДИЗЕЛЬНОМУ
ТОПЛИВУ С УЛЬТРАНИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЫ**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования "Санкт-
Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Кондрашева Наталья Константиновна (RU), Еремеева
Анжелика Михайловна (RU), Нелькенбаум Савелий Яковлевич
(RU), Нелькенбаум Константин Савельевич (RU)*

Заявка № 2019131789

Приоритет изобретения 08 октября 2019 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 08 июня 2020 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 08 октября 2039 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Илев



Приложение В

(справочное)

Патент на изобретение №2650119

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2650119

СОСТАВ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА (ЭЧДТ)

Патентообладатели: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU), ООО "Синтез ТНП" (RU)*

Авторы: *Кондрашева Наталья Константиновна (RU), Еремеева Анжелика Михайловна (RU), Нелькенбаум Савелий Яковлевич (RU), Нелькенбаум Константин Савельевич (RU)*

Заявка № 2017100655

Приоритет изобретения 10 января 2017 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 09 апреля 2018 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 10 января 2037 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев

