

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа – 2025

Работа выполнена на кафедре «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель - кандидат технических наук, доцент
Баулин Олег Александрович

Официальные оппоненты: **Тонконогов Борис Петрович**
доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Российский государственный университет нефти
и газа (национальный исследовательский
университет) имени И. М. Губкина» /декан
факультета химической технологии и экологии,
заведующий кафедрой химии и технологии
смазочных материалов и химмотологии

Борисанов Дмитрий Владимирович
кандидат технических наук
Публичное акционерное общество
«Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез» /
начальник лаборатории

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тюменский индустриальный университет»,
г. Тюмень

Защита диссертационной работы состоится «04» июня 2025 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.428.02 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат разослан «___» _____ 2025 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Бадикова Альбина Дарисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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: не более 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 смазывающей способности топлива.

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 глубоочищенных 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 «Нефтегазо-переработка» (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 53 таблицы, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, отмечена научная новизна и практическая значимость результатов исследования, описана их апробация.

В первой главе представлено современное состояние проблемы производства дизельного топлива и описаны перспективы улучшения его экологических характеристик и требования, предъявляемые к качеству ДТ.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. В качестве базового объекта исследования выбрана глубокоочищенная дизельная фракция АО «ТАИФ НК» (Таблица 1).

Таблица 1 – Физико-химические свойства глубокоочищенной дизельной фракции

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

Как следует из Таблицы 1, 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.

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).

Синтез сложных эфиров осуществляли на лабораторной установке периодического действия.

Для исследования состава и структуры жирных кислот таллового масла и сложных эфиров применялись следующие методы: ИК-спектроскопия с фурье преобразованием; газожидкостная хроматография; ЯМР-спектроскопия; газовая хромато-масс-спектрометрия. Для определения технических показателей дизельных топлив и присадок к ним использовали гостированные методики.

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

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. (Таблица 2).

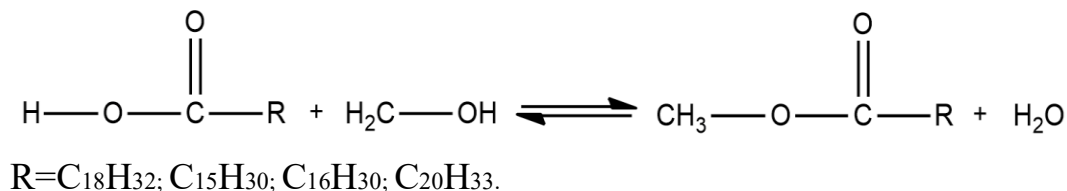
Таблица 2 – Физико-химические характеристики дистилятной фракции ЖКТМ 200-230 °С

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

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

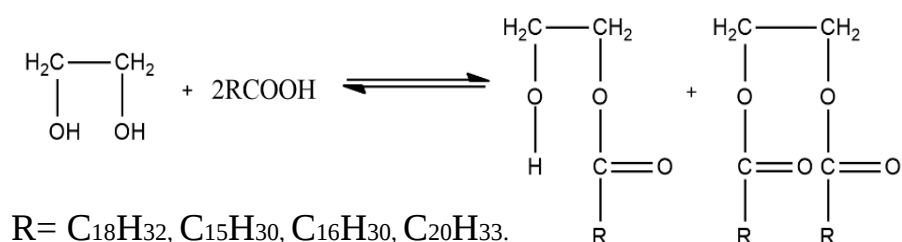
- 1) метиловый спирт: дистилятная фракция ЖКТМ;
- 2) этиленгликоль: дистилятная фракция ЖКТМ;
- 3) пентаэритрит: дистилятная фракция ЖКТМ.

Для определения состава дистилятной фракции ЖКТМ методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) полученные жирные кислоты (в составе ЖКТМ) переводили в легколетучие метиловые эфиры взаимодействием их с метанолом (выход 87% масс.) согласно следующей схеме:

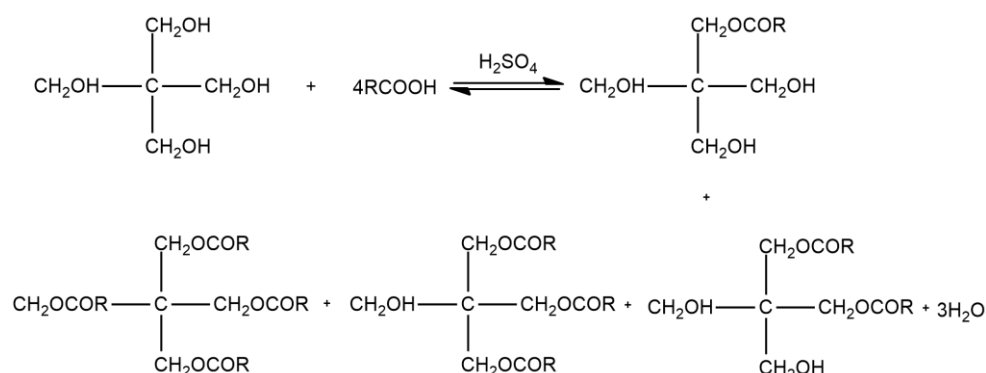


Состав основных компонентов смеси метиловых эфиров ЖКТМ (% масс): метиловый эфир олеиновой кислоты - 58; метиловый эфир линолевой кислоты - 35; метиловый эфир пентадекановой кислоты - 2; метиловый эфир пальмитиновой кислоты - 3; прочие – 2.

Сложные моно- и диэфиры этиленгликоля (выход 87% масс.) получали его взаимодействием с ЖКТМ по схеме:



Сложные эфиры ЖКТМ и пентаэритрита (выход 88% масс.) получали взаимодействием тетраола и ЖКТМ по следующей схеме:



Строение полученных метиловых эфиров ЖКТМ, эфиров ЖКТМ и этиленгликоля, эфиров ЖКТМ и пентаэритрита подтверждено ИК-спектрометрией.

Синтезированные эфиры жирных кислот таллового масла характеризовали по основным показателям (Таблица 3).

Таблица 3 – Характеристика полученных эфиров ЖКТМ

Наименование показателя	Значение		
	Метиловые эфиры ЖКТМ	Эфиры ЖКТМ и этиленгликоля	Эфиры ЖКТМ и пентаэритрита
1. Внешний вид	Маслянистая жидкость тёмно-жёлтого цвета		
2. Плотность, кг/м ³	865	870	950
3. Кислотное число, мг КОН/г	0,25	0,25	0,25
4. Вязкость при 40°C, мм ² /с	20	20	20
5. Температура застывания, °C	минус 5	минус 10	20

В результате лабораторного синтеза были получены сложные эфиры ЖКТМ метанола, этиленгликоля и пентаэритрита с выходом 87%-88% масс., ИК-спектроскопическим анализом была исследована их структура.

Для улучшения показателей СДПИ и цетанового числа в исходное глубокоочищенное дизельное топливо АО «ТАИФ НК» (Таблица 1) вводили полученные присадки: метиловые эфиры ЖКТМ; сложные эфиры этиленгликоля и ЖКТМ; сложные эфиры пентаэритрита и ЖКТМ, результаты представлены в Таблицах 4-6.

Таблица 4 – Физико-химические свойства дизельного топлива с присадкой - метиловыми эфирами ЖКТМ

Показатель	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.	49	51	52	54
7. Диаметр пятна износа, мкм	612	440	410	390

По результатам, приведенным в Таблице 4, диаметр пятна износа уменьшается с 612 до 390 мкм (при содержании 1,5% масс.). Рост йодного числа с 0,39 до 1,20 г I₂/100 г (при введении 1,5% масс.) указывает на снижение химической стабильности дизельного топлива.

По результатам Таблицы 5 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 1,5% масс.). Увеличение йодного числа с 0,39 до 1,90 г I₂/100 г указывает на повышение содержания непредельных углеводородов и ухудшение химической стабильности ДТ.

Таблица 5 – Физико-химические свойства дизельного топлива с присадкой – со сложными эфирами этиленгликоля и ЖКТМ

Показатель	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

Результаты введения эфира пентаэритрита и жирных кислот таллового масла в дизельное топливо (Таблица 6) показывают повышение цетанового числа с 49 до 53 единиц, увеличение кинематической вязкости с 2,7 до 2,8 мм²/с и плотности, а также уменьшение диаметра пятна износа с 612 до 390 мкм (при 1,5%).

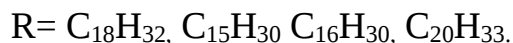
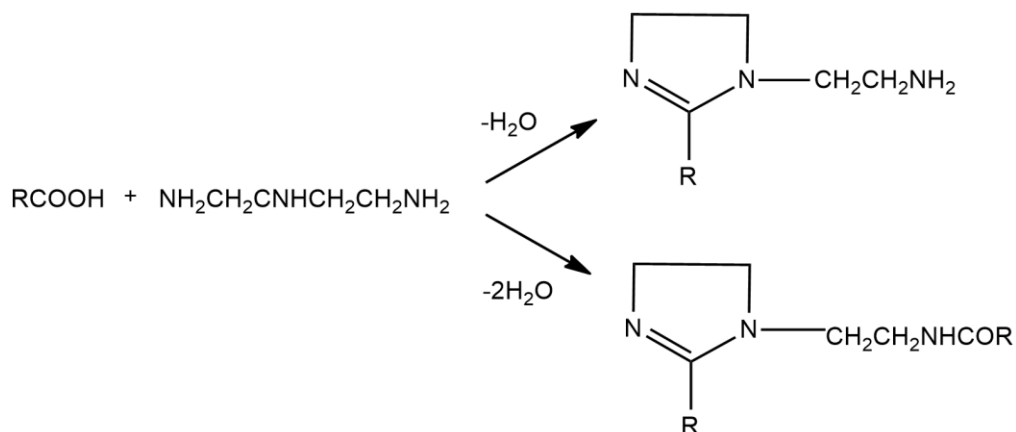
Таблица 6 – Физико-химические свойства дизельного топлива с присадкой – со сложными эфирами пентаэритрита и ЖКТМ

Показатель	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

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. Сложноэфирные присадки, введенные в дизельное топливо, не ухудшают его физико-химические показатели. Дизельное топливо соответствует

требованиям ГОСТа.

Для повышения окислительной стабильности ДТ была синтезирована азотсодержащая антиокислительная присадка реакцией ЖКТМ и ДЭТА (1). 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) с выходом 90% масс., соответственно:



Синтезированную смесь гетероциклических амидов характеризовали по основным параметрам (Таблица 7).

Таблица 7 – 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

Для повышения окислительной стабильности композиции ДТ и сложных эфиров метанола, этиленгликоля в состав выше указанных сложных эфиров была введена азотсодержащая антиокислительная присадка, полученная реакцией

ЖКТМ и диэтилентриамин (смесь ГАМ) в количестве от 1 до 10% на массу сложных эфиров, сама же присадка «смесь сложных эфиров и ГАМ» в количестве 0,05% масс. вводилась в ДТ (Таблицы 8).

Таблица 8 – 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	
	*МЭ ЖКТМ	**СЭЭ ЖКТМ	*МЭ ЖКТМ	**СЭЭ ЖКТМ	*МЭ ЖКТМ	**СЭЭ ЖКТМ	*МЭ ЖКТМ	**СЭЭ ЖКТМ
1. Плотность при 15°C, кг/м ³	845	845	846	850	849	855	853	860
2. Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	2,70	2,70	2,72	2,80	2,75	2,90	2,80	3,11
3. Йодное число, г I ₂ /100 г	0,39	0,39	0,18	0,30	0,14	0,24	0,10	0,18
4. Кислотное число, мг КОН/100 г	0,22	0,22	0,39	0,32	0,66	0,30	0,88	0,25
5. Температура застывания, °C	-12	-12	-12	-12	-14	-12	-15	-15
6. Цетановое число, ед.	49	49	51	50	52	51	54	53
7. Диаметр пятна износа, мкм	612	612	420	410	410	380	390	360

*Метиловые эфиры ЖКТМ (МЭ ЖКТМ)

**Сложные эфиры этиленгликоля и ЖКТМ (СЭЭ ЖКТМ)

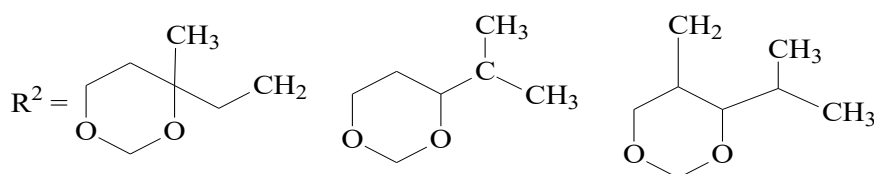
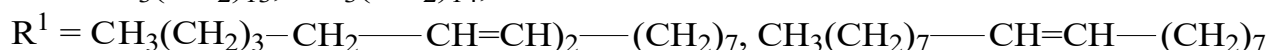
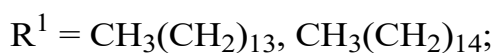
Добавление антиокислительной присадки к дизельному топливу, содержащему эфиры этиленгликоля и ЖКТМ, привело к снижению йодного числа с 0,39 до 0,18 г I₂/100 г, что указывает на повышение химической стабильности топлива.

Как видно из Таблицы 8, добавление сложных эфиров метанола и этиленгликоля в количестве 0,05% масс. вместе со смесью гетероциклических амидов (1% на массу сложного эфира) позволило улучшить химическую стабильность дизельного топлива до соответствия требованиям ГОСТ. Введение антиокислителя не повлияло на физико-химические свойства дизельного топлива.

Оценку антиокислительной стабильности ДТ во времени определяли измерением оптической плотности искусственно состаренного ДТ с добавлением

0,05% масс. присадок; сложных эфиров этиленгликоля и ЖКТМ, содержащих в составе смесь ГАМ (1% от массы сложного эфира) и без нее. Выявлено, что присадка, содержащая эфиры этиленгликоля и ЖКТМ (99% масс.) + ГАМ (1% масс.) практически не изменяет окислительную стабильность дизельного топлива, присадка, содержащая эфиры этиленгликоля и ЖКТМ, несколько снижает окислительную стабильность дизельного топлива, следовательно необходимо дополнительно вводить антиокислительные присадки.

Для поиска соединений, устойчивых к окислению, были синтезированы сложные эфиры содержащих циклоацетальный фрагмент на основе производных фракции диоксановых спиртов, золь-кетала и жирных кислот таллового масла:



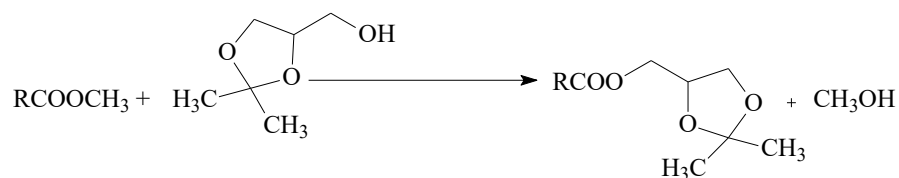
В качестве катализатора этерификации использовали КОН.

Выход продукта составил 87% масс., физико-химические характеристики представлены в Таблице 9.

Таблица 9 – 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

Сложные эфиры ЖКТМ и золь-кетала получали реакцией его с метиловыми эфирами ЖКТМ с выходом 87% масс.:



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

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

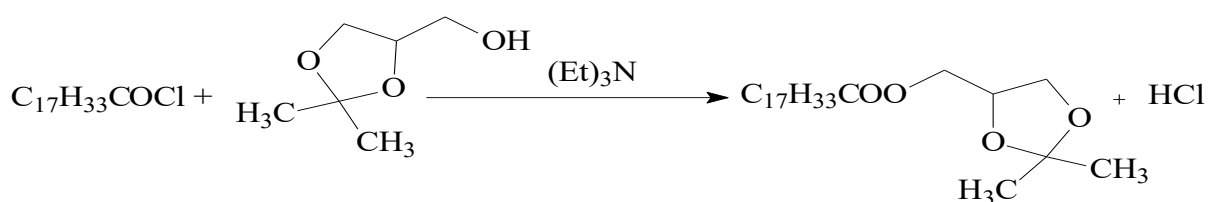
Основные физико-химические характеристики полученного продукта представлены в Таблице 10.

Таблица 10 – 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°С, мм ² /с	20
5. Температура застывания, °С	-14

В качестве эфира сравнения нами был использован сложный эфир олеиновой кислоты и золь-кетала. Для его получения олеиновая кислота была предварительно переведена в хлорангидрид с помощью хлористого тионила.

В качестве акцептора HCl 'этерификации использовали триэтиламин:



Для полученного эфира олеиновой кислоты были определены физические - химические характеристики (Таблица 11).

Таблица 11 – Физико-химические характеристики эфира олеиновой кислоты и 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°С, мм ² /с	20
5. Температура застывания, °С	-14

Далее рассматривалось влияния сложных эфиров с циклоацетальным фрагментом на скорректированный диаметр пятна износа (СДПИ) глубокоочищенного дизельного топлива АО «ТАИФ НК» (Таблица 12).

При добавлении в дизельное топливо сложных эфиров содержащих циклоацетальный фрагмент (в количестве 1,5% масс.). происходит увеличение цетанового числа с 49 до 54 единиц, незначительный рост кинематической вязкости с 2,7 до 2,8 мм²/с, плотности с 845 до 853 кг/м³, а также уменьшение диаметра пятна износа с 612 до 375 мкм. Незначительное изменение йодного числа указывает на сохранение химической стабильности ДТ.

В четвертой главе приведены данные по разработке технологической схемы опытно-промышленной установки получения присадки «Ялан» к дизельным топливам (Рисунок 1).

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, связанные технологическими трубопроводами для приема сырьевых компонентов и откачки продукции, а также приборы контроля, регулирования, учета, электрокоммуникации. ЖКТМ 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 60 м³, была оборудована наружным обогревающим змеевиком. Из емкости Е-1 насосами Н-2,3 ЖКТМ закачивалась в реактор Р-1 или Р-2. Реактора Р-1 и Р-2 были установлены на тензометрических датчиках.

Диэтилентриамин (ДЭТА) 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.

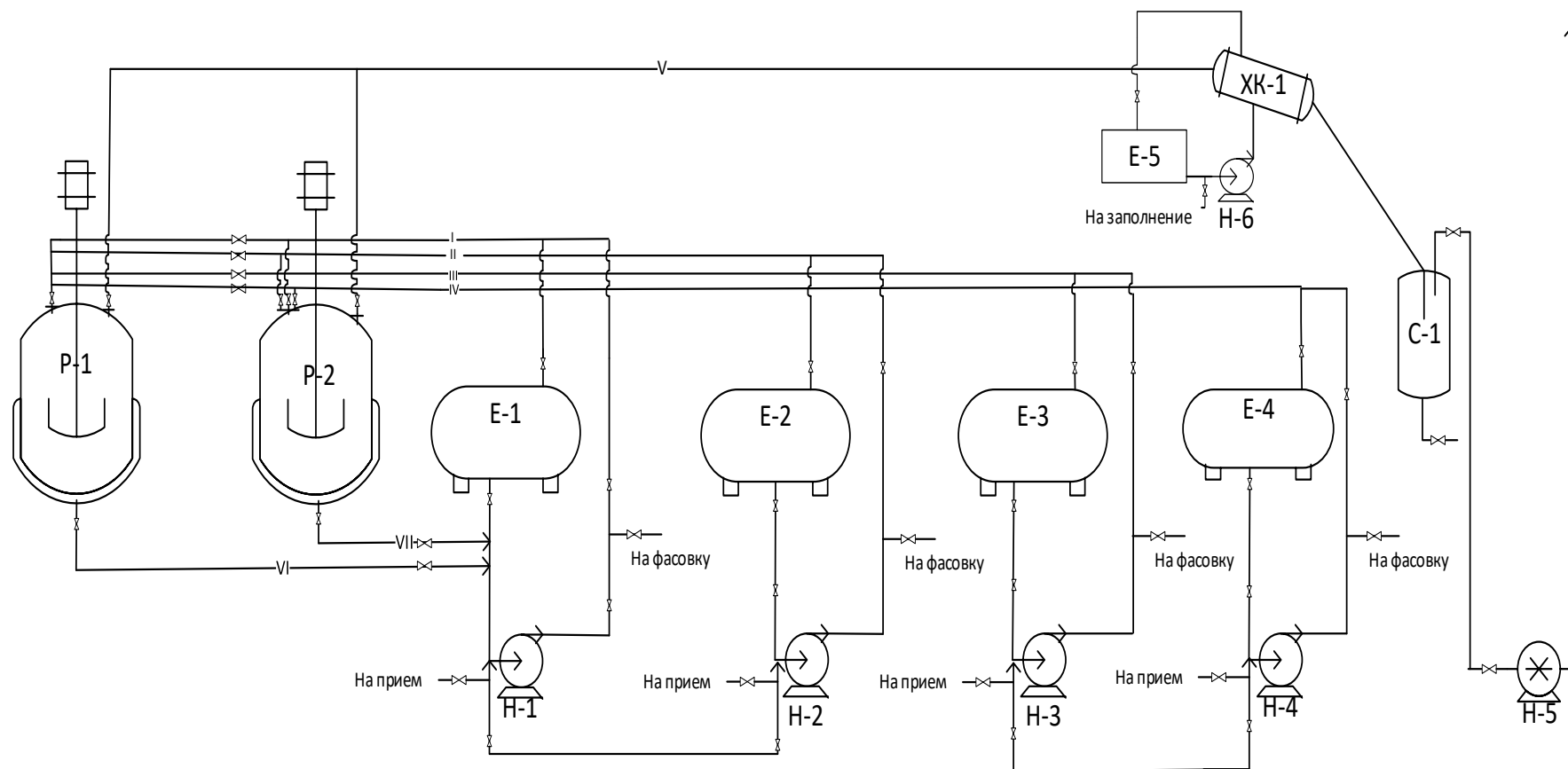
Таблица 12 – Физико-химические свойства дизельного топлива с присадками (сложными эфирами диоксановых спиртов и ЖКТМ, сложными эфирами золь-кетала и ЖКТМ и сложными эфирами золь-кетала и олеиновой кислоты)

Наименование показателя	Содержание присадки в дизельном топливе, % масс.											
	0			0,5			1			1,5		
	* СЭДС ЖКТМ	** СЭЗК ЖКТМ	*** СЭЗК ОК	* СЭДС ЖКТМ	** СЭЗК ЖКТМ	*** СЭЗК ОК	* СЭДС ЖКТМ	** СЭЗК ЖКТМ	*** СЭЗК ОК	* СЭДС ЖКТМ	** СЭЗК ЖКТМ	*** СЭЗК ОК
1. Плотность при 15°C, кг/м ³	845	845	845	846	845	845	849	849	846	853	853	853
2. Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	2,70	2,70	2,70	2,72	2,70	2,70	2,75	2,75	2,75	2,80	2,80	2,8
3. Йодное число, г I ₂ /100 г	0,39	0,39	0,39	0,41	0,39	0,39	0,44	0,44	0,42	0,47	0,47	0,45
4. Кислотное число, мг КОН/100 г	0,22	0,22	0,22	0,24	0,22	0,24	0,32	0,32	0,32	0,40	0,40	0,40
5. Температура застывания, °C	-12	-12	-12	-12	-12	-12	14	-14	-14	-15	-15	-15
6. Цетановое число, ед.	49	49	49	51	49	51	52	52	52	54	54	54
7. Диаметр пятна износа, мкм	612	612	612	440	612	435	410	420	400	390	380	375

* Сложные эфиры диоксановых спиртов и ЖКТМ (СЭДС ЖКТМ)

** Сложные эфиры золь-кетала и ЖКТМ (СЭЗК ЖКТМ)

*** Сложные эфиры золь-кетала и олеиновой кислоты (СЭЗК ОК)



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
Потоки: 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 1 – Принципиальная технологическая схема производства присадки «Ялан»

Этиленгликоль для синтеза сложных эфиров 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. Реактор выводился на заданный температурный режим. Пары воды конденсировались в холодильнике-конденсаторе ХК-1, который охлаждался циркуляцией смесью воды с этиленгликолем из емкости Е5. Окончание синтеза контролировалось по величине кислотного числа реакционной массы и по окончании удаления реакционной воды (изменению веса в реакторах). По окончании синтеза реакционная масса насосом Н-3 или Н-4 перемещалась в свободный реактор Р1 или Р2 с для нейтрализации остатков катализатора и ЖКТМ, не вступивших в реакцию. Нейтрализацию проводили 20% раствором K₂CO₃ при температуре 70-80 °С с постоянным перемешиванием в течение 1,5 часов. Материальный баланс установки получения присадки – сложных эфиров смеси жирных кислот и этиленгликоля приведен в Таблице 13.

Таблица 13 – Материальный баланс установки получения присадки к глубоочищенному 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

Синтез гетероциклических амидов происходил аналогично синтезу сложных эфиров этиленгликоля и ЖКТМ. Материальный баланс приведен в Таблице 14. Полученные сложные эфиры ЖКТМ и этиленгликоля и гетероциклический амид (ГАМ) анализировались на соответствие техническим требованиям (Таблица 15).

Таблица 14 – Материальный баланс установки получения присадки – смеси гетероциклических амидов

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

Таблица 15 – Характеристика эфиров ЖКТМ и этиленгликоля и смеси ГАМ, полученных по технологической схеме

Наименование показателя	Значение	
	эфиры ЖКТМ и этиленгликоля	смесь гетероциклических амидов
1. Плотность при 20 °С, кг/м ³	870	930
2. Кислотное число, мг КОН/г	0,25	4,00
3. Вязкость при 40°С, мм ² /с	20	9
4. Аминное число, мг HCl/г	-	180
5. Температура застывания, °С	-10	5

В случае соответствия техническим условиям полученные соединения перемешивали в реакторе Р1, Р2 в течение 2 часов при температуре 60-80 °С для получения присадки к дизельным топливам «Ялан» (99 % сложного эфира и 1% гетероциклического амида). По завершении смешивания продукт анализировался на соответствие техническим условиям (Таблица 16).

Таблица 16 – Физико-химические показатели смазывающей добавки к дизельным топливам «Ялан»

Наименование показателя	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

При соответствии параметров ТУ, смазывающая добавка отгружалась конечному потребителю.

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.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 12 научных трудах, в том числе:

- статьях в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования РФ:

1. Нелькенбаум, К.С. Конденсация жирных кислот таллового масла с оксиалкил-1,3-диоксациклоалканами и использование полученных эфиров в качестве присадок к дизельному топливу / К.С. Нелькенбаум, Ю.Г. Борисова, О.А. Баулин // Башкирский химический журнал. – 2025. – Т. 32. - №1 - С. 79-81.

2. Ахметов, А.Ф. Разработка метода синтеза полифункциональной присадки к дизельному топливу на основе производных карбоновых кислот и исследование эффективности ее действия / А.Ф. Ахметов, Л.М. Халилов, О.А. Баулин, С.Я. Нелькенбаум, **К.С. Нелькенбаум** // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2021. – № 3. – С. 110-123.
3. Кондрашева, Н.К. Влияние депрессорно-диспергирующих присадок на низкотемпературные свойства биодизельных и экологически чистых дизельных топлив / Н.К. Кондрашева, А.М. Еремеева, **К.С. Нелькенбаум**, С.Я. Нелькенбаум // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2019. – № 6. – С. 32-36.
4. Kondrasheva, N.K. Development of domestic technologies of produsing high quality clean diesel fuel / N.K. Kondrasheva, A.M. Eremeeva, K.S. Nelkenbaum // Chemistry and Chemical Technology. - 2018. - Т. 61, № 9-10. - С. 76.

- 2 патентах РФ:

5. Пат. 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. 08.010.2019, опубл. 08.06.2020. Бюл. № 16.
6. Пат. 2650119 Российская Федерация. Состав экологически чистого дизельного топлива / 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. 09.04.2018. Бюл. № 10.

- в материалах конференций:

7. Нелькенбаум, К.С. Получение и оценка эффективности присадок и добавок к дизельному топливу / **К.С. Нелькенбаум**, С.Я. Нелькенбаум, А.Ф. Ахметов, О.А. Баулин // Материалы XIII Международной конференции «Химия нефти и газа». Томск: Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, 2024. – С. 107-108.
8. Nelkenbaum, K.S. Development of Additives that Improve the Lubricating and Oxidizing Properties of Diesel Fuel / K.S. Nelkenbaum, S.Ya. Nelkenbaum, A.F. Akhmetov, O.A. Baulin 2nd Sino Russian Symposium on Chemistry and Materials. Moscow; Skoltech. 2024. – С. 118.
9. Еремеева, А.М. Способы получения экологически чистых дизельных топлив и пути повышения их качества / А.М. Еремеева, Н.К. Кондрашева, **К.С. Нелькенбаум** // XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии. Москва, 2018. - С. 651-653.
10. Кондрашева, Н.К. Улучшение качества экологически чистого дизельного топлива путем введения присадок // Н.К. Кондрашева, А.М. Еремеева, **К.С. Нелькенбаум** // Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка – 2017». Уфа, 2017. - С. 73-74.
11. Еремеева, А.М. Способ улучшения качества товарного дизельного топлива с помощью введения биодобавок / А.М. Еремеева, **К.С. Нелькенбаум** // XXI Международный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина. Томск, 2017. - С. 236-238.
12. Кондрашева, Н.К. Улучшение качества дизельного топлива путем введения присадок и биодобавок / Н.К. Кондрашева, А.М. Еремеева, **К.С. Нелькенбаум** // Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка – 2016». Уфа, 2016. - С. 47-48.