

УДК 547.912.66

*Е. В. ТЕРТЫШНАЯ, Ю. Ю. СИМОНОВ, Л. А. СНЕЖКО*

## **СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПРИСАДКИ КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ**

**ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск**

На основе алкилметакрилатов и винилацетата синтезирована депрессорная присадка, которая при совместном применении с разбавителем снижает температуру застывания летнего дизельного топлива и топлива утяжеленного фракционного состава на 20 и 10 градусов, соответственно.

### ***Введение***

Важной эксплуатационной характеристикой дизельных топлив являются температура застывания ( $T_3$ ), при которой начинается образование и последующее укрупнение кристаллов парафинов. Дальнейшее снижение температуры приводит к образованию агломератов и забивке топливных фильтров. Кроме того, в результате кристаллизации парафина на внутренних поверхностях технологического оборудования формируются трудноудаляемые твердые отложения. Для борьбы с отложениями парафинов применяют разбавление дизельного топлива растворителями (керосином, бензином), либо вводят соответствующие присадки. Первый путь представляется достаточно затратным, в то время как определенные депрессорные

присадки обладают комплексным действием и, кроме основного назначения, также выполняют функцию ингибиторов парафинистых отложений [1].

Первые попытки применения депрессоров в дизельных топливах различного фракционного состава или различных марок показали, что в зависимости от типа дизельных топлив эффективность одного и того же депрессора может существенно изменяться. В то же время депрессоры различной химической структуры существенно отличаются и по депрессорным свойствам при введении их в дизельное топливо одной и той же марки [2].

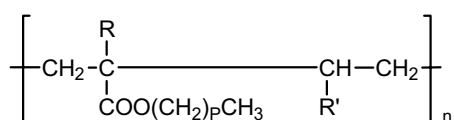
Учитывая многообразие сырья, используемого на современных предприятиях, а также необходимость индивидуального подбора присадок для

дизельных топлив различного происхождения, создание комбинированных многофункциональных присадок является актуальной задачей.

Целью настоящей работы было создание эффективной депрессорной присадки, основу которой составляют сополимеры высших эфиров карбоновых кислот.

*Обоснование выбора компонентов присадки*

В качестве основы присадки были выбраны сополимеры высших эфиров карбоновых кислот - алкилметакрилаты (АМА) с различными виниловыми мономерами общей формулы [1,3]:



где R= -H, -CH<sub>3</sub>; p>12; R'= -OCOCH<sub>3</sub>; -CN; -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и т.д.

Эффективность подобных веществ зависит от длины алкильного радикала метакрилатных (МА) звеньев полимерной цепи, природы второго сомономера, а также структуры полученного сополимера [4]. Так, при содержании от 1 до 12 атомов углерода в алкильных радикалах МА звеньев сополимеры не оказывают депрессорного действия на летнее дизельное топливо. Только при переходе к высшим полиалкилметакрилатам (ПАМА) или сополимерам на их основе, содержащим 14–16 атомов углерода, начинают проявляться депрессорные свойства присадок.

Существенное влияние на характер присадки оказывает среда полимеризации. На основе анализа хроматограмм сополимеров высших АМА (C<sub>16</sub>–C<sub>20</sub>) с ВА было показано [5], что для сополимера, синтезированного в среде дизельного топлива, в отличие от толуола, гептана и циклогексана, имеет место более однородное распределение молекуляр-

ной массы. Кроме того, благодаря большой длине боковых цепей, сополимеры АМА с ВА лучше растворяются в дизельных топливах и придают им большую стабильность при хранении, чем широко известные сополимеры этилена с ВА [6]. Очевидно [5], что наиболее эффективными депрессорными присадками к дизельному топливу марки «Л» являются сополимеры АМА (C<sub>12</sub>–C<sub>20</sub>) с ВА.

Эффективность депрессорных присадок, т.е. приемистость дизельного топлива к ним, определяется как суммарным содержанием n-парафинов в дизельном топливе, так и их распределением. Было обнаружено, что между низкотемпературными характеристиками (температурой застывания, предельной температурой фильтруемости) и суммарным содержанием n-парафинов C<sub>22</sub>–C<sub>24</sub> существует линейная зависимость [5]. В то же время дизельные топлива с широким диапазоном распределения n-парафинов по их молекулярной массе и невысокой суммарной концентрацией более чувствительны к депрессорным присадкам, чем топлива с узким распределением и высокой суммарной концентрацией n-парафинов. Следовательно, для понижения концентрации тяжелых высокоплавких парафинов в дизельное топливо целесообразно вводить разбавитель - легкий газойль [7].

### Техника эксперимента

#### Синтез присадки

Для получения депрессора использовали синтезированный методом этерификации высших жирных спиртов C<sub>12</sub>–C<sub>20</sub> алкилметакрилат [8,9]. Синтез комплексной депрессорной присадки (КДП) осуществляли путем сополимеризации смеси расчетных количеств АМА и ВА (перемешивание 3–4 ч, атмосферное давление, температура 75–95<sup>0</sup>С). Суммарная концентрация сополимеров в реакционной смеси составляла 2 моль/л при мольном соотношении сомономеров в условиях избытка АМА 5:1. В качестве инициатора полимеризации использовали динитрил азо-бис-изомасляной

Низкотемпературные характеристики дизельных топлив в присутствии присадки КДП

Дозировка присадки, об.%	ДТ УФС-0,5			ДТ УФС-0,5+5% легкого газойля			ДТ Л-0,5-62	ДТ Л-0,5-62+5% легкого газойля
	T <sub>з</sub> , <sup>0</sup> С	T <sub>ф</sub> , <sup>0</sup> С	K <sub>ф</sub>	T <sub>з</sub> , <sup>0</sup> С	T <sub>ф</sub> , <sup>0</sup> С	K <sub>ф</sub>		
–	–10	–2	1,4	–12	–3	2,7*	–16	–16
0,0075	–10	–2		–18		2,6	–20	–22
0,0150	–18	–4		–18			–22	–
0,0300	–24	–3		–19			–24	–
0,0500	–24	–4		–			–26	–
0,1000	–27	–		–			–25	–
0,1300	–27	–5	2,2	–28		2,1	–29	–
0,1500	–28			–29			–29	–
0,1600	–30		2,5	–31	–4	2,8*	–27	–28
0,1800	–			–			–	–26

Примечание: \* – при длительном хранении (6 месяцев) для дизельного топлива из высокопарафинистых нефтей наблюдался рост коэффициента фильтруемости до значений 4,4 и 4,5.

кислоты (порофор), получивший широкое распространение как инициатор радикальной полимеризации виниловых, акриловых и других мономеров [5]. В отличие от пероксидных инициаторов порофор является взрывобезопасным.

Дозировку всех компонентов процесса сополимеризации осуществляли взвешиванием. Сополимеризацию проводили в реакторах-полимеризаторах, имеющих рамное перемешивающее устройство, рубашку, обвязанную по схеме «пар-вода». Так как в процессе сополимеризации наблюдалось частичное испарение винилацетата, для конденсации его паров и возвращения в полимеризатор применяли конденсатор-холодильник типа «труба в трубе». Продукт, представляющий собой присадку КДП, охлаждали в полимеризаторе до температуры 25–30°C циркулирующей в рубашке водой.

Представленная технология позволила отказаться от известной схемы получения присадки на основе сополимеров этилена с винилацетатом, которая обычно осуществляется под высоким давлением (100–200 МПа) при температурах выше 150°C в автоклавах периодического действия.

#### *Методы испытания присадки*

Эффективность присадки оценивали по значениям температуры застывания (ГОСТ 20287), предельной температуры фильтруемости (ГОСТ 22254) и коэффициенту фильтруемости (ГОСТ 19007) дизельных топлив с присадкой и без них.

#### *Результаты и обсуждение*

В качестве объекта исследования были выбраны дизельные топлива двух видов: ДТ Л-0,5-62 (летнее) и УФС-0,5 (утяжеленного фракционного состава). В образцы топлив вводили депрессорную присадку при перемешивании и температуре 20°C. Низкотемпературные характеристики образцов исследовали после 24 ч выдержки.

Результаты испытаний присадок приведены в таблице.

Из таблицы видно, что с ростом содержания присадки температура застывания топлива УФС-0,5 существенно снижается, достигая значения –30°C при 0,18%. Разбавление УФС-0,5 газойлем также оказалось эффективным (–31°C при 0,16%).

Видно, что для дизельного топлива марки «Л» быстрый и существенный депрессорный эффект достигается при более низких концентрациях сополимера, чем для топлив «УФС». Между тем,

дизельное топливо марки «Л» в целом менее восприимчиво к депрессору, что, вероятно, связано с большим количеством легких компонентов в его составе.

Анализ таблицы показал, что оптимальной концентрацией присадки КДП для дизельных топлив марки «Л» является 0,13 об.%, а для топлива «УФС» – 0,16 об.% в присутствии 5% разбавителя - легкого газойля.

#### **Выводы**

На основе алкилметакрилата и винилацетата синтезирована депрессорная присадка для дизельных топлив, применение которой в концентрации 0,13–0,16 об.% совместно с разбавителем (легким газойлем) позволило на 20°C и 10°C снизить температуру застывания дизельных топлив ДТ УФС-0,5 и ДТ Л-0,5-62 соответственно.

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Тронов В.П. Механизм образования смоло-парафиновых отложений и борьба с ними. – М.: Недра, 1970. – 192 с.
2. Тертерян Р.А., Башкатова С.Т. Депрессорные присадки к дизельным топливам. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. – 66 с.
3. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. – М.: Химия, 1990. – 238 с.
4. Саблина З.А., Гуреев А.А. Присадки к моторным топливам. – М.: Химия, 1977. – 256 с.
5. Башкатова С.Т. Присадки к дизельным доплативам. – М.: Химия, 1994. – 256 с.
6. Платэ Н.А., Шибавев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. – М.: Химия, 1980. – 304 с.
7. Энглин Б.А. Применение жидких топлив при низких температурах. – М.: Химия, 1977. – 206 с.
8. Розробка модифікованої депресорної присадки до дизельних палив та моторних масел / С.Т. Башкатова, Ю.М. Гулямов, О.В. Тертышная, А.М. Денисюк // Розробка, виробництво та застосування мастильних матеріалів: Тези доповідей міжнар. науково-технічної конф. – Бердянськ. – 2000. – С.34-35.
9. Влияние присадок на низкотемпературные свойства дизельных топлив / Гулямов Ю.М., Тертышная Е.В. и др // Вопр. химии и хим. технологи. – 2006. – № 2 – С.116-119.
10. Одержання багатофункціональної присадки для середньо дистильатних палив / Гулямов Ю.М., Тертышная О.В та ін. // Вісник НАУ. – 2008. – № 6 – С.36-39.

Поступила в редакцию 19.10.2011