

**ЗИНИН ВЛАДИМИР ДМИТРИЕВИЧ**

**ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ  
ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА  
С СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЫ МЕНЕЕ 10 PPM**

Специальность 03.02.08 – экология (химические науки)

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Нижний Новгород  
2013

Работа выполнена на кафедре химии нефти и нефтехимического синтеза Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского» Национальный исследовательский университет (ННГУ)

Научный руководитель: член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии нефти и нефтехимического синтеза ННГУ  
**Гришин Дмитрий Федорович**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой фармацевтической химии и фармакогнозии Нижегородской государственной медицинской академии  
**Мельникова Нина Борисовна**

доктор химических наук, профессор,  
главный научный сотрудник Научно-исследовательского института химии ННГУ  
**Спирина Ирина Викторовна**

Ведущая организация: Иркутский государственный университет

Защита диссертации состоится 6 ноября 2013 года в 15<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 212.166.12 при Нижегородском государственном университете им. Н. И. Лобачевского по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 1, биологический факультет.

E-mail: [dis212.166.12@gmail.com](mailto:dis212.166.12@gmail.com)

тел/факс. (831) 462-30-85

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, с авторефератом – в сети Интернет на сайте Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского по адресу: <http://www.unn.ru>, на сайте ВАК России – <http://vak2.ed.gov.ru/catalogue>

Автореферат разослан 2 октября 2013 года.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат биологических наук



М.С. Снегирева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. С целью сокращения вредных выбросов в атмосферу, а так же в связи с необходимостью приведения отечественных стандартов на производимые топлива в соответствие с европейским уровнем, в 2008 году Постановлением Правительства РФ был утвержден технический регламент: «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту». Введение в силу данного регламента подразумевает поэтапное ужесточение требований, в том числе и экологических, к выпускаемому и используемому на территории РФ топливу. Для дизельного топлива ключевыми нормируемыми показателями являются: содержание серы (не более 10 ppm) и содержание полиядерных ароматических углеводородов (не более 11%).

Удаление из состава дизельного топлива вышеуказанных компонентов достигается в ходе процесса гидроочистки. Несмотря на значительные трудности, связанные в первую очередь с технической неподготовленностью российской промышленности к производству дизельного топлива соответствующего современным экологическим стандартам, отечественные нефтеперерабатывающие предприятия постепенно осваивают выпуск экологически чистых дизельных топлив. Однако, в процессе практического использования подобных топлив, был выявлен ряд существенных эксплуатационных недостатков, связанных с удалением из его состава в ходе гидроочистки гетероатомных органических соединений, которые в ряде случаев оказывают благоприятное влияние на свойства топлив. В частности, снижение концентрации серосодержащих соединений в дизельных топливах оказывает исключительно положительное влияние на экологические характеристики, однако отрицательно сказывается на смазывающей способности топлива, что приводит к преждевременному выходу из строя топливоподающей аппаратуры дизельных двигателей. Следует отметить, что гетероатомные органические соединения в ряде случаев являются ингибиторами процесса окисления топлив, в связи с этим актуальным является изучение термоокислительной стабильности экологически чистого дизельного топлива, из

состава которого удалено значительное количество гетероатомных органических соединений.

**Цель и задачи исследования.** Целью настоящей работы является исследование процесса окисления экологически чистого дизельного топлива с содержанием серы менее 10 ppm и разработка для указанного топлива смазывающей присадки, не снижающей его термоокислительной стабильности. Применение данной присадки устранит ряд затруднений на пути практического внедрения экологически чистых дизельных топлив.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить процесс окисления дизельных топлив, гидроочищенных до содержания серы менее 10 ppm, и выявить компоненты дизельного топлива, играющие ключевую роль в процессе его окисления;

- изучить современные присадки к дизельным топливам и определить характер их влияния на процесс окисления топлива;

- разработать присадку для экологически чистого дизельного топлива, улучшающую его смазывающие свойства и не ухудшающую при этом его термоокислительную стабильность;

- провести оценку токсического действия разработанной присадки.

**Научная новизна работы.** В ходе представленной работы впервые проведено детальное изучение процесса окисления экологически чистого дизельного топлива промышленного производства, гидроочищенного до содержания серы менее 10 ppm.

Изучено влияние гетероатомных органических компонентов на скорость окисления дизельного топлива.

Обнаружено негативное влияние современных товарных присадок, в частности противоизносных, на термоокислительные свойства дизельных топлив. Показано, что причиной подобного влияния являются содержащиеся в их составе карбоновые кислоты.

Установлена возможность применения товарной присадки Агидол (4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенол) для улучшения термоокислительных свойств экологически чистого дизельного топлива промышленного производства, гидроочищенного до содержания серы менее 10 ppm.

Синтезирована противоизносная присадка, не оказывающая отрицательного влияния на термоокислительные свойства дизельного топлива. Изучение токсического воздействия синтезированной присадки показало её безопасность для объектов окружающей природной среды.

**Практическая значимость работы.** Современные экологически чистые дизельные топлива с содержанием серы менее 10 ppm уступают по своим эксплуатационным свойствам топливам с меньшей глубиной очистки. Данное обстоятельство может послужить барьером для их успешного практического внедрения. Представленная работа направлена на поиск путей улучшения эксплуатационных свойств экологически чистых дизельных топлив.

В результате проделанной работы была синтезирована присадка, применение которой компенсирует ряд недостатков экологически чистых топлив, в частности исключает их негативное влияние на топливоподающую аппаратуру дизельных двигателей и увеличивает сроки возможного хранения топлива без негативных последствий для его качества.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Сравнительный анализ процесса окисления прямогонного дизельного топлива и экологически чистого топлива, гидроочищенного до содержания серы менее 10 ppm.
2. Влияние различных классов гетероатомных органических соединений на склонность дизельного топлива к окислению.
3. Результаты использования товарной антиокислительной присадки Агидол (4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенол) для улучшения термоокислительной стабильности дизельного топлива промышленного производства с содержанием серы менее 10 ppm.

4. Негативное влияние современных противоизносных присадок на термоокислительную стабильность гидроочищенного дизельного топлива.
5. Синтез противоизносной присадки, не ухудшающей термоокислительную стабильность гидроочищенного дизельного топлива.
6. Результаты оценки токсического эффекта разработанной присадки.

**Апробация работы и публикации.** Результаты работы были представлены на международных и всероссийских научных конференциях, в том числе Международной конференции «Нефтегазопереработка - 2009» (Уфа, 2009 г.), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011 г.), Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии (Баку, 2012 г.), а также региональных конференциях и сессиях молодых ученых Н.Новгорода и Нижегородской области (2009-2012 г.г.).

Диссертант являлся соисполнителем исследований в рамках Аналитической ведомственной целевой программы Федерального агентства по образованию «Развитие научного потенциала высшей школы» (2010-2012 г.г.) и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (2009-2013 г.г.).

По материалам диссертации опубликовано 7 статей, в том числе 5 из них в рецензируемых журналах перечня ВАК, а также 10 тезисов докладов на конференциях международного, всероссийского и регионального уровней.

**Личный вклад автора.** Автор играл ключевую роль в планировании и проведении экспериментов, а также обобщении полученных результатов. Им в соавторстве подготовлены и опубликованы в виде статей и тезисов докладов, материалы диссертационных исследований.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа имеет классическое строение и состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 113 страницах машинописного текста, включая 24 таблицы и 29 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 97 наименований (93 отечественных и 4 иностранных).

# ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

## Глава I. Обзор литературы

В обзоре литературы освещены проблемы экологического характера, обусловленные значительным увеличением выбросов вредных веществ в атмосферу автомобильным транспортом. В связи с возрастанием доли автотранспорта, оснащенного дизельными двигателями, особое внимание уделено рассмотрению вопросов производства и применения экологически чистого дизельного топлива с содержанием серы менее 10 ppm. Отмечено что, несмотря на явные экологические преимущества, подобные топлива имеют ряд существенных эксплуатационных недостатков. В частности, рассмотрены проблемы снижения термоокислительных свойств и смазывающей способности дизельного топлива, обусловленные отсутствием в его составе серосодержащих органических соединений удаляемых в процессе гидроочистки дизельного топлива.

По результатам анализа литературных данных можно сделать вывод, что для удачного практического внедрения экологически чистого дизельного топлива необходимо детальное изучение процесса окисления данного топлива, а также поиска путей улучшения его смазывающих характеристик и термоокислительной стабильности.

## Глава II. Экспериментальная часть

### (объекты исследования и методы анализа)

**Объекты исследования.** Объектами исследования были образцы прямогонного дизельного топлива (смесевой продукт, полученный на установках АВТ-1, АВТ-2, АВТ-5 и АВТ-6 ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез»), экологически чистое дизельное топливо с содержанием серы менее 10 ppm (продукт, полученный на установке гидроочистки дизельного топлива ЛЧ-24/2000 ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез»), а также углеводороды и гетероатомные органические соединения.

В работе в качестве добавок к дизельному топливу были использованы как различные коммерческие соединения, так и оригинальные присадки,

разработанные непосредственно в ходе выполнения диссертационных исследований.

**Методы исследования.** При выполнении диссертационных исследований были использованы классические методы синтетической органической химии, современные физико-химические методы анализа, а также методы биотестирования. Кроме того, при проведении анализа свойств и характеристик дизельного топлива и других нефтепродуктов были применены стандартизированные методы анализа указанных соединений. Ряд измерений был выполнен на сертифицированном оборудовании Центральной заводской лаборатории ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез».

### Глава III. Результаты эксперимента и их обсуждение

#### Особенности окисления прямогонного и гидроочищенного дизельного топлива

Нами проведён сравнительный анализ протекания процесса окисления прямогонного дизельного топлива и топлива гидроочищенного до содержания серы менее 10 ppm. Установлена более высокая склонность к окислению гидроочищенных дизельных топлив, что подтверждается интенсивным накоплением в их составе гидропероксидов, а также увеличением кислотного числа топлива (табл.1).

Таблица 1

Изменение свойств дизельного топлива в процессе окисления без контакта с металлами (окисление кислородом воздуха,  $t=120^{\circ}\text{C}$ )

время окисления, час	Прямогонное топливо		Гидроочищенное топливо	
	Концентрация пероксида, моль/г	Кислотное число, мг/г	Концентрация пероксида, моль/г	Кислотное число, мг/г
0	0,00E+00	0,000	7,71E-06	0,006
2	0,00E+00	0,027	2,41E-05	0,032
4	0,00E+00	0,036	4,29E-05	0,043
6	0,00E+00	0,045	7,23E-05	0,054
8	0,00E+00	0,054	1,15E-04	0,065



Образующиеся в процессе окисления дизельного топлива кислородсодержащие органические соединения уплотняются, образуя малорастворимые в лёгких углеводородах вещества смолистого характера.

Причем, кислотное число образовавшихся смол на два порядка выше, чем кислотное число окисленного дизельного топлива в целом. Содержание гидропероксидов в выделенных смолах значительно превышает среднее содержание гидропероксидов в оксидате и в зависимости от окисляющегося топлива находится в интервале  $2,3 \cdot 10^{-3}$  –  $7,4 \cdot 10^{-3}$  моль(ROOH)/г(смола). В прямогонном топливе активное участие в процессе смолообразования принимают соединения серы, что подтверждается более высоким содержанием серы в смолах (содержание серы около 10% масс.) по сравнению с прямогонным топливом в целом (содержание серы около 1% масс.).

В связи с тем, что в гидроочищенном дизельном топливе практически отсутствуют полярные гетероатомные органические соединения, образовавшиеся при окислении топлива смолы, не подвергаются дальнейшей коагуляции и уплотнению, что объясняет отсутствие образования осадков.

Напротив, в процессе окисления прямогонных топлив образуется нерастворимый в органических растворителях осадок чёрного цвета.

В системе питания дизельного двигателя циркулирующее топливо находится в контакте с поверхностью медных топливопроводов. В связи с этим актуальным является исследование особенностей окисления дизельного топлива в контакте с металлической медью.

Накапливающиеся в процессе окисления топлива гидропероксиды распадаются на поверхности металлической меди с образованием свободных радикалов, являющихся инициаторами окисления. Данный факт объясняет более интенсивное окисление топлива в контакте с металлом (табл.2).

Таблица 2

Изменение свойств дизельного топлива в процессе окисления в контакте с металлической медью (окисление кислородом воздуха,  $t=120^{\circ}\text{C}$ )

время окисления, час	Прямогонное топливо		Гидроочищенное топливо	
	Концентрация пероксида, моль/г	Кислотное число, мг/г	Концентрация пероксида, моль/г	Кислотное число, мг/г
0	0,00E+00	0,000	7,71E-06	0,006
1	0,00E+00	0,000	1,35E-05	0,006
2	4,82E-07	0,012	2,94E-05	0,017
3	1,45E-06	0,029	4,58E-05	0,041
4	6,51E-06	0,052	7,37E-05	0,128

Интенсивное окисление экологически чистого, гидроочищенного до содержания серы 10 ppm, топлива объясняется отсутствием в его составе гетероатомных органических соединений. Последние участвуют в разрушении молекул гидропероксидов с образованием стабильных молекулярных продуктов.

#### **Анализ изменения свойств дизельных топлив в процессе длительного хранения**

В таблице №3 представлено изменение свойств топлив в процессе их длительного хранения. Очевидно более интенсивное накопление кислородорганических соединений в составе гидроочищенного дизельного топлива по сравнению с топливом прямогонным.

Таблица 3

Изменение кислотного числа дизельного топлива в процессе хранения

Тип исследуемого дизельного топлива	Кислотное число мг/г				
	Свежее топливо	1 мес. хранения	2 мес. хранения	3 мес. хранения	4 мес. хранения
Прямогонное	0,000	0,044	0,075	0,094	0,126
Гидроочищенное	0,006	0,074	0,089	0,140	0,158
Прямогонное в контакте с медью	0,000	0,042	0,980	0,120	0,191
Гидроочищенное в контакте с медью	0,006	0,059	0,103	0,340	0,409

Также экспериментально подтверждено активирующее влияние металлов на процесс окисления при длительном хранении топлива. Установлено, что скорость увеличения кислотности топлива возрастает с увеличением срока его хранения, что объясняется увеличением содержания гидропероксидов в составе топлива, которые являются инициаторами процессов окисления углеводородов. Полученные данные указывают на возможность снижения скорости окисления топлива, путем ограничения его контактов с металлическими поверхностями во время хранения.

### **Изучение кинетики поглощения кислорода прямогонным и гидроочищенным дизельным топливом в процессе окисления**

Произвести экспериментальную оценку термоокислительных свойств и характеристик дизельных топлив можно также путем изучения кинетических закономерностей поглощения кислорода в процессе его окисления (рис.1). Очевидно более интенсивное окисление гидроочищенного дизельного топлива.

Как следует из данных, представленных на рис.1, зависимость объема поглощенного кислорода от времени окисления имеет квадратичный характер, что указывает на автокаталитический механизм окисления дизельного топлива.

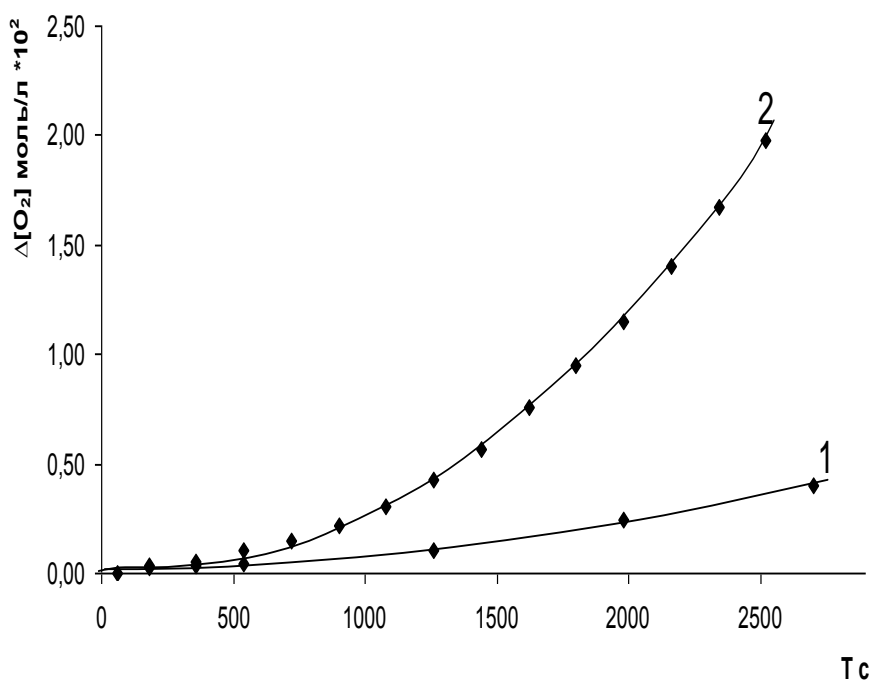


Рис.1. Кинетические кривые поглощения кислорода в процессе окисления прямогонного (1) и гидроочищенного (2) дизельного топлива (окисление кислородом,  $t=120^\circ\text{C}$ , в контакте с металлической медью)

Подобный характер окисления топлива проявляется в том случае, когда основным источником свободных радикалов является гидропероксид.

Кинетическая кривая поглощения кислорода в процессе окисления топлива описывается уравнением  $[\Delta(\text{O}_2)] = b^2 t^2$  и соответственно спрямляется в координатах  $[\Delta(\text{O}_2)]^{1/2} - t$ . Коэффициент  $b$  характеризует склонность топлива к автоокислению.

Для оценки влияния прямогонных компонентов на кинетику поглощения кислорода окисляющимся дизельным топливом был приготовлен ряд модельных смесей прямогонного и гидроочищенного дизельного топлива (сырья и продукта установки гидроочистки дизельного топлива).

Обнаружено резкое снижение автоокислительной активности топлива при вовлечении в его состав прямогонного компонента даже в минимальных (десятые доли процента) концентрациях (табл.4). При дальнейшем увеличении содержания прямогонного компонента происходит интенсивное увеличение стабильности топлива. Начиная с содержания прямогонного компонента в концентрации около 5%, активность топлива к автоокислению стабилизируется, о чем свидетельствует стабилизация коэффициента  $b$  в интервале  $1,4 \cdot 10^{-5} - 1,7 \cdot 10^{-5}$  моль<sup>1/2</sup>/(л<sup>1/2</sup>\*с)

Таблица 4

Зависимость коэффициента автоокисления  $b$  от доли прямогонного компонента в составе окисляющегося топлива (окисление кислородом,  $t=120^\circ\text{C}$ , в контакте с металлической медью)

Доля гидроочищенного компонента в составе окисляющегося топлива	Значение коэффициента $b \cdot 10^5$ моль <sup>1/2</sup> /(л <sup>1/2</sup> *с)
1,000	5,39
0,995	3,73
0,965	2,19
0,950	1,45
0,500	1,69
0,000	1,42

Здесь и далее в таблицах:  $b$  – параметр уравнения  $[\Delta(\text{O}_2)] = b^2 t^2$ , характеризующий склонность топлива к автоокислению.

Очевидно, что причиной стабилизации топлива к окислению при введении в его состав прямогонного компонента является ингибирующее влияние ряда гетероатомных органических соединений, входящих в состав нефти и вовлекаемых в дизельную фракцию в процессе перегонки.

## Влияние гетероатомных органических компонентов в составе гидроочищенного дизельного топлива на кинетику его окисления

С целью экспериментальной оценки влияния гетероатомных и в первую очередь серосодержащих органических соединений на термоокислительные свойства дизельных топлив был исследован ряд модельных топливных композиций, представляющих собой гидроочищенные дизельные топлива с введением в них гетероатомных органических соединений в различных концентрациях.

В частности, на примере гексантиола-1 и дифенилсульфида, показано различное влияние на процесс окисления дизельного топлива серосодержащих органических соединений разных классов.

Таблица 5

Влияние серосодержащих органических соединений на склонность топлива к окислению (окисление кислородом,  $t=120^{\circ}\text{C}$ , в контакте с металлической медью)

Содержание серосодержащего органического компонента в топливной композиции, ppm в расчёте на серу	Значение коэффициента $b \cdot 10^5$ моль <sup>1/2</sup> /(л <sup>1/2</sup> ·с)	
	меркаптаны	сульфиды
0	5,39	5,39
100	2,7	5,2
200	3,1	5,1
400	3,5	4,7
800	3,5	3,3

Меркаптаны оказывают более интенсивное ингибирующее воздействие. Подобное явление обусловлено меньшей энергией разрыва связи сера - водород (RSH) у меркаптанов по сравнению со связью сера - углерод ( $\text{R}_2\text{S}$ ) в сульфидах. Особенностью окисления дизельного топлива содержащего в своём составе меркаптаны является наличие максимума стабильности, который проявляется при содержании меркаптанов в концентрации 100 ppm. Снижение стабильности при увеличении концентрации меркаптанов свыше 100 ppm объясняется окислением непосредственно самих меркаптанов.

Наряду с сераорганическими соединениями нами было изучено влияние ряда представителей основных классов органических соединений на процесс окисления дизельного топлива. Полученные результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6

Влияние различных классов органических соединений на склонность топлива к окислению (окисление кислородом,  $t=120^{\circ}\text{C}$ , в контакте с металлической медью)

Органический компонент, добавляемый в состав гидроочищенного топлива (600 ppm в расчёте на вещество)	Значение коэффициента $b \cdot 10^5$ моль <sup>1/2</sup> /(л <sup>1/2</sup> *с)
Олеиновая кислота	18,5
Нонадециловый спирт	16,2
Нониловый спирт	12,5
Нонен	11,2
Гидроочищенное топливо (без добавки)	5,39

Как следует из полученных данных, наиболее интенсивное влияние на склонность топлива к окислению оказывают нафтенновые кислоты, что объясняется высокой подвижностью атома водорода при  $\alpha$  атоме углерода.

Соединения фенольного типа оказывают ингибирующее воздействие на процесс окисления гидроочищенного дизельного топлива (табл.7).

Таблица 7

Влияние крезолов соединений на склонность топлива к окислению (окисление кислородом,  $t=120^{\circ}\text{C}$ , в контакте с металлической медью)

Органический компонент, добавляемый в состав гидроочищенного топлива (600 ppm в расчёте на вещество)	Значение коэффициента $b \cdot 10^5$ моль <sup>1/2</sup> /(л <sup>1/2</sup> *с)
Гидроочищенное топливо (без добавки)	5,39
о-крезол	3,2
м-крезол	4,8
п-крезол	3,7

Из полученных данных следует, что при введении орто-, мета- и пара-крезолов в топливо происходит уменьшение параметра  $b$ , который, как указывалось выше, характеризует склонность топлива к автоокислению. Такой характер влияния крезолов обусловлен тем, что фенолы являются известными и весьма активными ингибиторами радикальных процессов, в том числе окисления углеводородов.

## Исследование влияния на свойства дизельных топлив антиокислительной присадки Агидол и других товарных присадок

Присадка Агидол (2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол) в настоящее время является одной из наиболее доступных и широко применяемых товарных антиокислительных присадок. Нами установлена возможность её применения для улучшения термоокислительных свойств экологически чистого дизельного топлива с содержанием серы менее 10 ppm (табл.8). Исследования показали значительное увеличение стабильности топлива к окислению при увеличении концентрации Агидола от 0 до 100 ppm. Дальнейшее увеличение концентрации может быть оправдано лишь обеспечением длительных сроков хранения дизельного топлива, т.к. в процессе окисления будет происходить постепенное расходование ингибитора и как следствие снижение его концентрации в дизельном топливе.

Таблица 8

Зависимость коэффициента  $b$  от содержания присадки Агидол в составе гидроочищенного дизельного топлива (окисление кислородом,  $t=120^{\circ}\text{C}$ , в контакте с металлической медью)

Концентрация присадки Агидол в объёме гидроочищенного дизельного топлива, ppm	Значение коэффициента $b \cdot 10^5$ моль <sup>1/2</sup> /(л <sup>1/2</sup> *с)
0	5,39
100	1,58
200	1,42
300	1,28
400	0,78

В процессе производства товарного дизельного топлива применяются специальные компоненты, добавляемые к дизельному топливу в небольших количествах (как правило, менее 0,1%), которые позволяют привести те или иные характеристики дизельного топлива в соответствие к требованиям действующих стандартов. Для изучения влияния современных товарных присадок на термоокислительную стабильность экологически чистых дизельных топлив нами был приготовлен ряд топливных композиций:

– гидроочищенное топливо (содержание серы 10 ppm) с вовлечением цетаноповышающей присадки Kerobrisol;

- гидроочищенное топливо (содержание серы 10 ppm) с вовлечением депрессорно-диспергирующей присадки Dodiflow;
- гидроочищенное топливо (содержание серы 10 ppm) с вовлечением противоизносной присадки Kerokorr;
- гидроочищенное топливо (содержание серы 10 ppm) с вовлечением противоизносной присадки Dodilube.

Изучение кинетики окисления указанных топливных композиций показало крайне негативное влияние на термоокислительную стабильность противоизносной присадки Kerokorr. Установлено, что её введение в состав топлива в концентрации 100 ppm вызывает более чем десятикратное ускорение процесса окисления топлива. Влияние присадки усиливается с увеличением её концентрации (рис. 2).

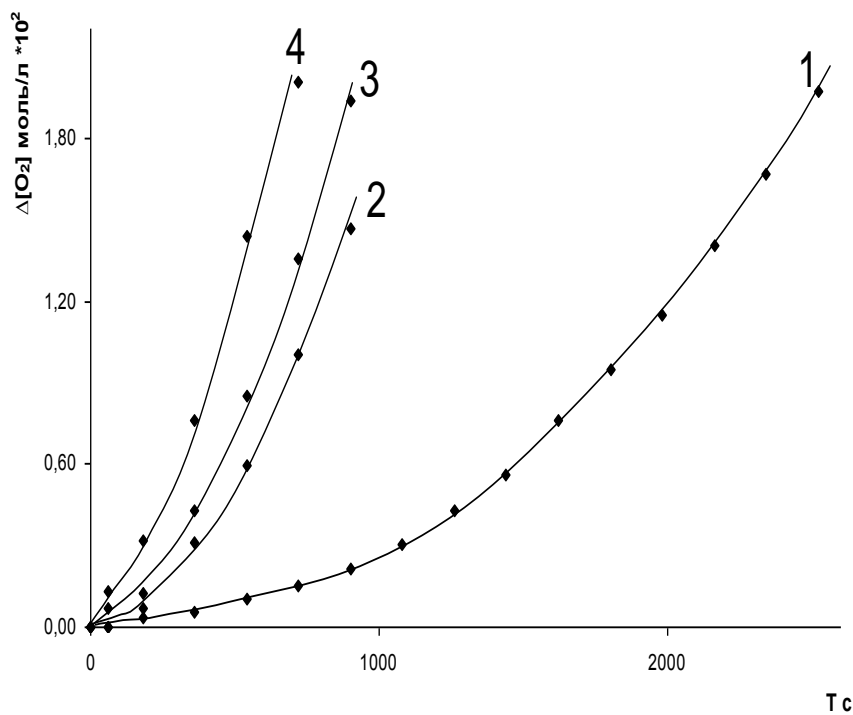


Рис.2. Кинетические кривые поглощения кислорода в процессе окисления гидроочищенного дизельного топлива (1) и аналогичного дизельного топлива с добавлением противоизносной присадки Kerokorr в концентрации 100 ppm (2), 200 ppm (3), 300 ppm (4) (окисление кислородом,  $t=120^{\circ}\text{C}$ , в контакте с металлической медью)

Подобное влияние противоизносной присадки обусловлено содержанием в её составе органических кислот (доказано методом ИК-спектроскопии). Абсолютно аналогичные свойства в отношении окисления дизельного топлива проявила и противоизносная присадка Dodilube. Как показали результаты спектрального анализа, состав присадок обоих типов практически идентичен.



Депрессорно-диспергирующая присадка Dodiflow оказывает менее активное влияние на кинетику окисления топлива. Введение данной присадки в концентрации 100 ppm не меняет кинетику окисления дизельного топлива. При дальнейшем увеличении содержания присадки происходит заметное увеличение склонности топлива к окислению.

Несомненный практический интерес представляет изучение изменения свойств гидроочищенного дизельного топлива с присадками в процессе хранения. Ряд топливных композиций, аналогичных описанным выше, поместили в стеклянную тару со свободным доступом атмосферного воздуха и хранили без доступа света при температуре около 20 °С. После нескольких месяцев хранения был проведен анализ топлив (табл.9).

Таблица 9

Накопление гидропероксидов в объёме дизельного топлива с присадками

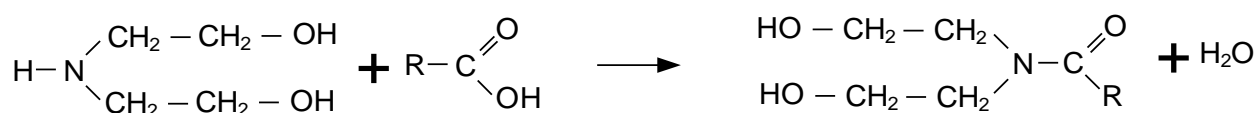
Вовлекаемая присадка (300 ppm в расчёте на вещество)	Тип присадки	Состав присадки	Изменение концентрации гидропероксидов при хранении топлива, ROOH ммоль/л топлива			
			свежее топливо	3 мес. хранения	4 мес. хранения	5 мес. хранения
Kerokorr	Противоизносная	смесь жирных кислот	3,2	14,4	14,8	15,6
Dodelube	Противоизносная	смесь жирных кислот	4,4	13,2	14,4	16,0
Kerobrisol	Цетано-повышающая	2-этилгексилнитрат	5,6	12,8	13,6	14,0
Dodiflow	депрессорно-диспергирующая	сополимер этилена с винилацетатом	4,8	10,0	10,4	12,0
Агидол	Антиокислительная	2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол	2,0	9,6	9,6	10,0

Установлено, что скорость окисления топлив после хранения в течение 5 месяцев значительно выше скорости окисления «свежих» топлив. При этом наиболее интенсивно происходит ухудшение термоокислительных свойств дизельных топлив, содержащих товарные противоизносные присадки.

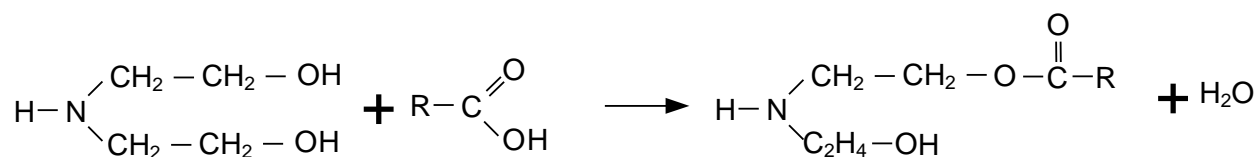
### **Синтез и исследование некоторых характеристик противоизносной присадки на основе диэтаноламида стеариновой кислоты**

Приведенные выше результаты исследований свидетельствуют о пониженной стабильности к окислению экологически чистого дизельного топлива с содержанием серы менее 10 ppm. Также показано, что процесс окисления дизельного топлива катализируется контактом с поверхностью металлической меди. Установлено негативное влияние современных присадок, применяемых в процессе приготовления товарных дизельных топлив, на термоокислительные свойства экологически чистого дизельного топлива с ультранизким содержанием серы. В связи с вышесказанным для успешного практического внедрения экологически чистого дизельного топлива с содержанием серы менее 10 ppm, необходимо использование противоизносных присадок, не ухудшающих термоокислительной стабильности топлива.

Подобная присадка была синтезирована нами путём взаимодействия стеариновой кислоты и диэтаноламина.



Подбором условий протекания реакции был обеспечен максимальный количественный выход целевого продукта – диэтаноламида стеариновой кислоты (ДЭАСК). Полученное соединение было охарактеризовано методом ИК-спектроскопии (полосы поглощения: 3450, 2917, 2851, 1737, 1626, 1488, 1385, 1169, 1054, 721 см<sup>-1</sup>). Синтезированная присадка содержит ряд примесных компонентов, представляющих собой непрореагировавшие исходные вещества и образовавшийся по реакции итерификации сложный эфир.



Полученная противоизносная присадка имеет твёрдое агрегатное состояние и характеризуется температурой плавления 45°C. В концентрациях до 400 ppm указанная присадка хорошо растворяется в дизельном топливе. Молекула диэтаноламида стеариновой кислоты имеет постоянный дипольный момент, который способствует адсорбции и самоорганизации молекул присадки на поверхности металла. Образующаяся на поверхности металла тончайшая плёнка присадки снижает граничное трение, придавая дизельному топливу смазывающие свойства.

Данные о зависимости смазывающих свойств гидроочищенного дизельного топлива с содержанием серы менее 10 ppm от концентрации в его составе синтезированной противоизносной присадки ДЭАСК представлены в таблице 10.

Таблица 10

Смазывающие свойства дизельного топлива с противоизносной присадкой на основе диэтаноламида стеариновой кислоты (ДЭАСК)

Наименование образца	Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа при 60°C, мкм	Норма по ГОСТ Р 52368-2005, мкм
Гидроочищенное топливо без присадки	753	не более 460
Товарное дизельное топливо с противоизносной присадкой 200 ppm	366	
Дизельное топливо с ДЭАСК (150 ppm)	345	
Дизельное топливо с ДЭАСК (100 ppm)	419	

В отличие от используемых в настоящее время товарных присадок ДЭАСК не ускоряет процесс окисления дизельного топлива. В таблице 11 приведены данные по кинетике поглощения кислорода гидроочищенным топливом без

присадки и с добавлением диэтаноламида стеариновой кислоты в концентрации 100 ppm.

Таблица 11

Данные по кинетике поглощения кислорода гидроочищенным топливом без присадки и с добавлением ДЭАСК в концентрации 100 ppm (окисление кислородом,  $t=120^{\circ}\text{C}$ , в контакте с металлической медью)

Время окисления, с	Поглощение кислорода моль/л*10 <sup>2</sup>	
	Гидроочищенное топливо без присадки	Гидроочищенное топливо с добавлением ДЭАСК
0	0,00	0,00
540	0,11	0,18
1260	0,43	0,46
1800	0,95	0,88

Проведённые исследования подтверждают возможность использования разработанной нами присадки на основе диэтаноламида стеариновой кислоты в качестве противоизносной присадки без ущерба для термоокислительной стабильности дизельного топлива.

### **Оценка токсического эффекта присадки ДЭАСК**

С целью оценки токсического эффекта разработанной нами присадки к дизельному топливу на основе диэтаноламида стеариновой кислоты совместно с сотрудниками отдела биологических исследований НИИ химии ННГУ (к.б.н. М.Ю.Безруков) было проведено биологическое тестирование разработанной присадки ДЭАСК, товарной присадки Керокорт и гидроочищенного дизельного топлива с содержанием сернистых соединений на уровне 10 ppm, а также гидроочищенного дизельного топлива с присадкой ДЭАСК. Биологическое тестирование проводилось по стандартной методике по схеме острого эксперимента с использованием в качестве тест-организма *Ceriodaphnia affinis*. В результате проведенных исследований установлено, что товарная присадка Керокорт и разработанная нами присадка на основе диэтаноламида стеариновой кислоты имеют практически одну и ту же токсичность, причем параметр среднесмертельной (летальной) концентрации ЛК<sub>50</sub> для разработанной нами присадки несколько лучше (149,7 мг/л), чем аналогичный параметр для товарной

присадки Kerokorr (146,5 мг/л). Следует также отметить, что токсичность разработанной нами присадки значительно ниже, чем самого дизельного топлива, для которого  $LK_{50} - 38,31$  мг/л. Полученные данные однозначно свидетельствуют о том, что присадка к дизельному топливу на основе диэтаноламида стеариновой кислоты не представляет опасности для объектов окружающей природной среды.

### **Заключение**

Несмотря на явные экологические преимущества дизельное топливо, гидроочищенное до содержания серы менее 10 ppm, обладает рядом эксплуатационных недостатков усложняющих процесс его практического внедрения. В частности экологически чистые дизельные топлива обладают недостаточной смазывающей способностью, данная проблема в настоящее время решается путём добавления в дизельное топливо специальных противоизносных присадок. Проведённые нами исследования показали негативное влияние ряда современных противоизносных присадок на термоокислительную стабильность экологически чистого дизельного топлива. В связи с тем, что экологически чистое дизельное топливо с содержанием серы менее 10 ppm обладает недостаточной термоокислительной стабильностью (что нами установлено в ходе проведённых исследований) введение в его состав присадок, побочным эффектом которых является интенсификация окисления топлива, представляется нецелесообразным. Нами разработана противоизносная присадка для экологически чистого дизельного топлива не ускоряющая процесс его окисления.

### **ВЫВОДЫ**

1. Впервые изучен процесс окисления экологически чистого гидроочищенного дизельного топлива промышленного производства с содержанием серы менее 10 ppm, соответствующего 5-му классу Технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту». Выявлена проблема его низкой термоокислительной стабильности.

2. Изучено влияние различных классов гетероатомных органических соединений на склонность дизельного топлива к окислению. Установлено, что введение в гидроочищенное дизельное топливо сераорганических соединений в концентрации порядка 100 ppm вызывает резкое улучшение термоокислительной стабильности экологически чистого дизельного топлива. Обнаружено негативное влияние органических кислот и спиртов на термоокислительную стабильность топлива.

3. Установлено, что применяемые в настоящее время присадки к дизельному топливу, в частности противоизносные, снижают его термоокислительную стабильность. Ключевую роль при этом играют содержащиеся в составе присадок органические кислоты. Показано, что снижение термоокислительной стабильности приводит к сокращению сроков возможного хранения дизельных топлив.

4. Изучено влияние антиокислительной присадки Агидол (2,6-ди-трет-бутил - 4-метилфенол) на эксплуатационные свойства дизельного топлива и показана возможность её применения с целью снижения склонности топлива к окислению. Установлена оптимальная концентрация данной присадки, равная 100 ppm.

5. Разработана присадка к экологически чистому дизельному топливу на основе диэтаноламида стеариновой кислоты. Установлено, что данная присадка улучшает смазывающие свойства дизельного топлива с содержанием серы менее 10 ppm. При этом термоокислительные свойства дизельного топлива не ухудшаются.

6. В результате биологического тестирования по схеме острого эксперимента с использованием в качестве тест-организма *Ceriodaphnia affinis* установлена среднесмертельная (летальная) концентрация синтезированной присадки, ЛК<sub>50</sub> = 149,7 мг/л. Полученные данные однозначно свидетельствуют о том, что присадка к дизельному топливу на основе диэтаноламида стеариновой кислоты не представляет опасности для объектов окружающей природной среды.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В рецензируемых журналах перечня ВАК:

1. Зинин В.Д., Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. Перспективы производства экологически чистых дизельных топлив на отечественных нефтеперерабатывающих заводах (на примере ОАО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез») // Вестник Башкирского университета. 2010. Т.15. №1. С.42-45 .
2. Зинин В.Д., Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. Перспективы производства в РФ моторных топлив, соответствующих экологически безопасным стандартам // Экология и промышленность России. 2011. Т.16. № 11. С. 52-55.
3. Зинин В.Д., Романовская А.Б., Зинина Н.Д., Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. Влияние некоторых гетероатомных органических соединений на термоокислительные свойства высокогидроочищенного дизельного топлива // Вестник Нижегородского университета. 2012. Т.7. №5. С.75-81.
4. Зинина Н.Д., Зинин В.Д., Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. Антиокислительные и противоизносные присадки к дизельным топливам глубокой гидроочистки с улучшенными экологическими свойствами. // Технологии нефти и газа. 2013. №3. С.9-12 .
5. Зинин В.Д., Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. Термоокислительная стабильность дизельных топлив с ультранизким содержанием серы. // Технологии нефти и газа. 2013. №4. С.15-20.

Некоторые статьи, тезисы и материалы докладов региональных и всероссийских конференций и семинаров:

1. Зинин В.Д., Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. О производстве экологически безопасных дизельных топлив // Нижегородский коммерсант. 2011. №8. С.23-24.

2. Щепалов А.А., Зинин В.Д., Гришин Д.Ф. Экологически чистый бензин: альтернатива альтернативным топливам // Нижегородский коммерсант. 2011. №10. С.24-25.
3. Зинин В.Д., Панова А.Ю., Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. Термоокислительная стабильность дизельных топлив с содержанием серы менее 10 ppm. Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2009». Уфа. 2009. С.143-144.
4. Zinin V.D., Zinina N.D., Shchepalov A.A., Grishin D.F. Study of Thermal Oxidative Properties of Ultra Low Sulfur Diesel. Abstracts of the XIX Mendeleev Congress of General and Applied Chemistry. Volgograd. 2011. V.4. P.227.
5. Зинин В.Д., Романовская А.Б., Зинина Н.Д., Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. Влияние некоторых серу-, кислород- и азотсодержащих соединений на термоокислительные свойства гидроочищенного дизельного топлива высокой очистки. Материалы международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии. Баку. 2012. С.235.
6. Зинина Н.Д., Зинин В.Д., Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. Присадки для дизельного топлива с ультранизким содержанием серы на основе производных высших карбоновых кислот. Материалы международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии. Баку. 2012. С.236.
7. Зинин В.Д., Панова А.Ю. Сравнение термоокислительной стабильности прямогонных гидроочищенных топлив. Тез. докл. XII конференции молодых ученых-химиков Нижнего Новгорода. 2009. С.30-31.
8. Зинин В.Д., Панова А.Ю. Изучение кинетики окисления дизельных топлив различной глубины гидроочистки. Тез. докл. 13-й конференции молодых ученых Нижегородской области. Н.Новгород. 2010. С.37-38.
9. Зинина Н.Д., Зинин В.Д., Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. Влияние сверхмалого содержания серы на образование органических перекисей при окислении дизельных топлив. Тез. докл. 14-й конференции



молодых ученых-химиков Нижегородской области. Н.Новгород. ННГУ. 2011. С.31-32.

10. Зинин В.Д. Дизельные топлива с ультранизким содержанием серы. Производство, эксплуатационные свойства, термоокислительная стабильность. Тез. докл. 16-й Нижегородской сессии молодых ученых (естественные науки). Нижний Новгород. 2011. С.64.
11. Романовская А.Б., Зинина Н.Д., Зинин В.Д., Щепалов А.А. Влияние различных классов органических веществ на окислительную стабильность дизельного топлива. Тез. докл. 15-й конференции молодых ученых-химиков Нижегородской области. Нижний Новгород. ННГУ. 2012. С.75-76.
12. Зинина Н.Д., Романовская А.Б., Зинин В.Д., Щепалов А.А. Присадки для дизельного топлива с ультранизким содержанием серы на основе диэтаноламидов высших карбоновых кислот. Тез. докл. 15-й конференции молодых ученых-химиков Нижегородской области. Нижний Новгород. ННГУ. 2012. С.43-44.

---

Подписано в печать \_\_\_\_\_ .2013 г. Формат 60×90/16.  
Печать офсетная. Тираж 100. Заказ \_\_\_\_\_

---

Отпечатано в ОАО «Кстовская типография»  
607650, г. Кстово, ул. Магистральная, д.4-А



