

РАЗРАБОТКА ПРОТИВОИЗНОСНОЙ ПРИСАДКИ К МАЛОСЕРНИСТЫМ ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВАМ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКИХ АЛКИЛСАЛИЦИЛОВЫХ КИСЛОТ

© 2011 В.А. Тыщенко, С.В. Котов, Г.В. Тимофеева, Н.С. Котова,¹
Л.А. Онучак, М.А. Родина²

Впервые установлена высокая эффективность технических алкилсалициловых кислот в качестве основы противоизносной присадки к малосернистым дизельным топливам. Разработаны оптимальная рецептура и способ получения противоизносной присадки. В лабораторных условиях получен представительный образец противоизносной присадки, который с положительными результатами испытан на соответствие требованиям европейских критериев безопасности, в составе малосернистого дизельного топлива по ГОСТ Р 52368–2005 (ЕН 590:2004) и в рамках комплекса методов квалификационной оценки для быстроходных дизелей.

Ключевые слова: противоизносная присадка, европейские критерии безопасности, дизельное топливо, технические алкилсалициловые кислоты, эффективность действия.

Введение

Согласно техническому регламенту "О требованиях к бензину, дизельному топливу и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту", предусматривается ускоренный переход на выработку дизельных топлив, соответствующих 3, 4 и 5 классам экологической безопасности. Производство малосернистых дизельных топлив неизбежно приводит к ухудшению их противоизносных свойств. В 2005 г. введен в действие ГОСТ Р 52368 "Топливо дизельное "ЕВРО", который устанавливает норму на смазывающую способность дизельного топлива и, таким образом, делает обязательным применение противоизносных присадок.

Основой противоизносных присадок являются карбоновые кислоты. Как правило, это нестабильные по составу жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ), получаемые из природного сырья — лиственных и хвойных пород деревьев.

¹Тыщенко Владимир Александрович (TyshenkoVA@svniinp.ru), Котов Сергей Владимирович (KotovSV@svniinp.ru), Тимофеева Галина Владимировна (TimofeevaGV@svniinp.ru), Котова Нина Сергеевна (KotovaNS@63.ru), ОАО "Средневожский НИИ по нефтепереработке", 446200, Российская Федерация, г. Новокуйбышевск, ул. Научная, 1.

²Онучак Людмила Артемовна (Onuchak@ssu.samara.ru), Родина Марина Анатольевна (MarineRodina@yandex.ru), кафедра физической химии и хроматографии Самарского государственного университета, 443011, Российская Федерация, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

Недостатком ЖКТМ является присутствие в них смоляных кислот, которые могут приводить к ухудшению стабильности и эксплуатационных свойств дизельных топлив.

В связи с этим представляет научный и практический интерес исследование противоизносной присадки на основе более стабильных по составу синтетических карбоновых кислот.

Таковыми кислотами на сегодняшний день являются технические алкилсалициловые кислоты (ТАСК), которые вырабатываются в промышленном масштабе ООО "Новокуйбышевский завод масел и присадок" при производстве моющих присадок "Детерсол" к моторным маслам.

Получение ТАСК включает в себя ряд стадий: алкилирование фенола олигомерами этилена (ОЭ); получение алкилфенолята натрия; карбоксилирование алкилфенолята углекислым газом; разложение алкилсалицилата натрия минеральной кислотой.

В качестве алкилирующего агента используют ОЭ фракции $C_{16}-C_{18}$. Основное различие ОЭ различных фирм-производителей заключается во взаимном соотношении линейных α -олефинов, винилиденовых олефинов и олефинов с внутренней двойной связью.

В работе [1] показано, что соотношение орто- и параизомеров алкилфенола (АФ) практически не меняется с увеличением длительности процесса. Было установлено, что соотношение *o*- и *n*-изомеров АФ составляет (1,27–1,43):1 при использовании в качестве алкилирующего агента ОЭ с содержанием винилиденовых связей около 30 %. Напротив, при алкилировании фенола ОЭ, практически не содержащего винилиденовых связей, соотношение *o*- и *n*-изомеров АФ увеличивается до (2,75–3,13):1. Авторы [1] связывают это с более слабыми стерическими затруднениями занятия *o*-положения первичным или вторичным катионом по сравнению с третичным.

В связи с многостадийным процессом получения ТАСК имеют сложный состав. Кроме *o*- и *n*-алкилсалициловых кислот (АСК), в ТАСК содержатся непрореагировавшие АФ, диалкилфенолы, алкилфениловые эфиры, масло-разбавитель и бензин.

Экспериментальная часть

Для оценки эффективности противоизносного действия АСК необходимо выделение их в чистом виде.

Методика основана на экстракции масла, алкилфенолов и алкилфениловых эфиров *n*-гексаном из водно-ацетоновых или водно-изопропанольных растворов натриевых солей ТАСК [2].

Как правило, в процессе однократной экстракции полного извлечения экстрагируемых продуктов достигнуть не удавалось. Показано, что для полной очистки натриевых солей АСК достаточно 4-х последовательных экстракций.

После последней экстракции водно-спиртовой слой подкислялся концентрированным раствором соляной кислоты до кислой реакции. При подкислении происходило разделение на органический и водный слой. К органическому слою, содержащему АСК, добавляли двукратный объем *n*-гексана и отгоняли спирт и воду. После прекращения выделения воды в ловушке остатки растворителей отгоняли под вакуумом (100–150 мм рт. ст.), не перегревая содержимое куба выше 150 °С.

По аналогичной схеме проводится выделение АСК с использованием водно-ацетонового раствора при соотношении компонентов 1:1 по объему.

Полученный продукт (рафинат) исследовали методом ИК-спектроскопии на спектрометре Infracum FT-02 в диапазоне волновых чисел 400–3700 см⁻¹.

Противоизносные свойства малосернистого дизельного топлива, содержащего АСК, ТАСК, ЖКТМ и противоизносные присадки, определяли в соответствии с ГОСТ Р ИСО 12156-1-2006 "Топливо дизельное. Определение смазывающей способности на аппарате HFRR". Нормой смазывающей способности дизельного топлива по EN-590 и ГОСТ Р 52368 является диаметр пятна износа ≤ 460 мкм.

Образцы собственно ТАСК готовили путем отгона бензина-растворителя на ротационном испарителе под вакуумом (100–150 мм рт. ст.), не перегревая содержимое куба выше 150 °С.

Образцы присадок готовили растворением ТАСК при перемешивании в течение 1 часа при температуре 60–70 °С в расчетном количестве растворителя.

Кислотные числа и кинематическую вязкость образцов присадок определяли стандартными методами по ГОСТ 11362-96 и ГОСТ 33-2000 соответственно.

Также образцы противоизносных присадок испытывались на соответствие требованиям европейских критериев безопасности, разработанных Германским обществом по исследованию нефти, газа и угля (DGMK), по следующим методам DGMK 531-1:

- методика I-A — совместимость с моторным маслом;
- методика I-B — эмульсионные характеристики;
- методика I-C — стойкость при хранении;
- методика I-D — совместимость противоизносной и депрессорно-диспергирующих присадок;
- методика I-E — совместимость противоизносной и цетаноповышающей присадок.

Соответствие указанным методикам является обязательным условием применения противоизносных присадок в составе малосернистых дизельных топлив.

Обсуждение результатов

По методике разделения натриевых солей получен рафинат — образец очищенных АСК. Методом ИК-спектроскопии установлено, что данный образец представляет собой смесь *o*- и *n*-замещенных АСК. На рис. 1 представлен ИК-спектр очищенных АСК в сравнении с ИК-спектром исходных АФ.

В табл. 1 приведены результаты испытания эффективности противоизносного действия очищенных АСК, ЖКТМ и ТАСК в концентрации 200 ppm в составе дизельного топлива с содержанием серы 50 ppm.

Из полученных результатов следует, что чистые АСК обладают наилучшими противоизносными свойствами в сравнении с другими исследованными образцами. ЖКТМ и ТАСК обеспечивают равный уровень противоизносных свойств дизельного топлива. Учитывая, энерго- и трудоемкость процесса разделения ТАСК, выделение АСК проводить нецелесообразно. Таким образом, в качестве основы противоизносной присадки выбраны ТАСК.

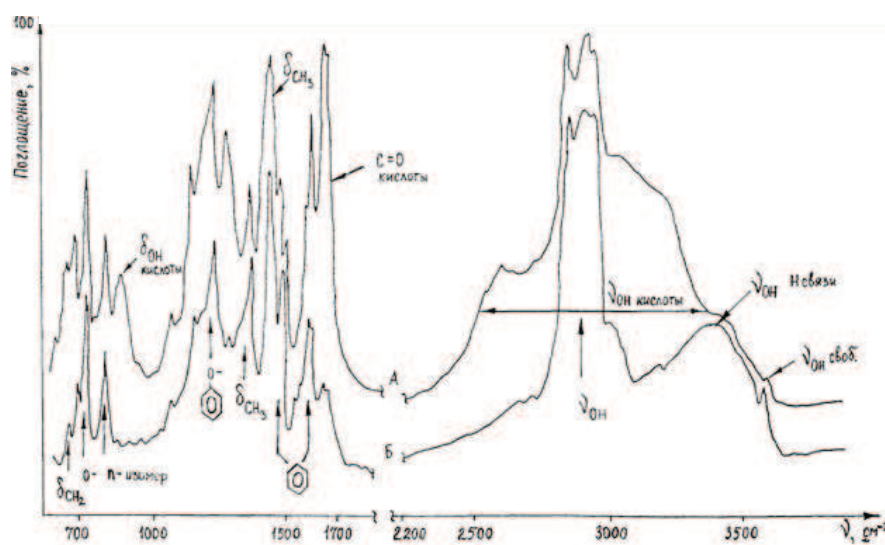


Рис. 1. ИК-спектр: А — очищенные алкилсалициловые кислоты; Б — алкилфенолы

Таблица 1

**Противоизносные свойства АСК, ЖКТМ и ТАСК
в составе малосернистого дизельного топлива**

Наименование образца	Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа, мкм
Базовое ДТ	758
АСК	245
ЖКТМ*	360
ТАСК	342
Норма по ГОСТ Р 52368	не более 460

*Содержание смоляных кислот в ЖКТМ составляет 2,0 мг КОН / 1 г кислот. Образец ЖКТМ предоставлен Сегежским ЦБК.

Для обеспечения требуемой вязкости и низкотемпературных свойств присадок в их состав вводится растворитель. Он должен быть нетоксичным и не должен снижать эффективность действия присадки.

Изучена возможность использования в качестве растворителей ароматического растворителя (АР) и 2 образцов дизельного топлива (ДТ) с содержанием серы 350 и 1500 ppm, изготовленных по ГОСТР 52368–2005 и ГОСТ 305–82 соответственно.

Предварительно на примере одного из образцов ТАСК установили минимальную концентрацию растворителя. Результаты исследований приведены на рис. 2.

В соответствии с приведенной зависимостью минимальная концентрация растворителя, обеспечивающая необходимый уровень противоизносных свойств и технологическую вязкость присадки, составляет 30 % (масс.).

Изучение влияния растворителя на противоизносные свойства ТАСК проводили на примере образца ТАСК с кислотным числом, равным 97 мг КОН / 1 г продукта. В табл. 2 представлены результаты испытания противоизносных свойств образца ТАСК в различных растворителях в концентрации 150 ppm.

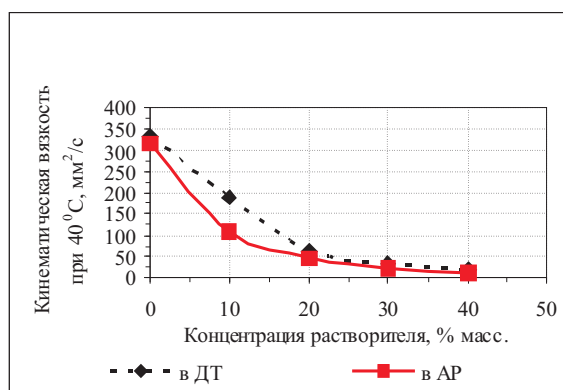


Рис. 2. Зависимость кинематической вязкости от концентрации растворителя в присадке

Таблица 2

Противоизносные свойства образца ТАСК в различных растворителях

№ п/п	Растворитель ТАСК	Содержание растворителя, % (масс.)	Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа, мкм
1	Базовое ДТ с S=350 ppm	-	660
2	АР	30	426
3	АР	35	445
4	ДТ с S=350 ppm	30	435
5	ДТ с S=350 ppm	35	457
6	ДТ с S=1500 ppm	30	442
7	ДТ с S=1500 ppm	35	455

Сопоставляя результаты испытаний, можно сделать вывод о том, что химическая природа и содержание растворителя не оказывают существенного влияния на эффективность действия присадки. Однако из-за дешевизны и меньшей токсичности дизельное топливо в качестве растворителя противоизносной присадки на основе ТАСК — предпочтительнее.

Содержание собственно кислот в технических продуктах характеризуется параметром "кислотное число" и оказывает определяющее влияние на качество продукта. В табл. 3 приведены результаты испытания эффективности действия образцов противоизносной присадки основе ТАСК, различных отборов и характеризующихся различным кислотным числом. Присадки испытывали в концентрации 200 ppm в составе ДТ с содержанием серы 350 ppm.

По результатам табл. 3 следует, что все образцы противоизносных присадок обеспечивают необходимый уровень смазывающей способности дизельного топлива. Исключение составляет образец № 1, характеризующийся наиболее низким по сравнению с остальными значением кислотного числа.

Полученные данные позволяют утверждать, что при соответствии показателя "кислотное число" требованиям технологического регламента — не менее 90 мг КОН / 1 г присадки — численная величина показателя противоизносных свойств

топлива с присадкой находится в пределах, определенных требованиями ГОСТР 52368–2005.

Таблица 3

Влияние кислотного числа на противоизносные свойства присадки

№ образца ТАСК	Кислотное число исходного образца ТАСК, мг КОН/г	Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа, мкм
1	76,0	90
2	90,0	410
3	90,0	435
4	97,0	403
5	99,0	418
6	98,0	416
7	103,0	438
8	103,0	409

По результатам проведенных исследований была разработана оптимальная рецептура и в лабораторных условиях получен представительный образец противоизносной присадки на основе ТАСК. Противоизносная присадка к малосернистым дизельным топливам представляет собой раствор ТАСК в среде летнего дизельного топлива. Присадка дополнительно содержит деэмульгатор, который в оптимальной концентрации обеспечивает соответствие требованиям по совместимости с водой.

Функциональные свойства представительного образца противоизносной присадки на основе ТАСК оценивали в 3 образцах малосернистого дизельного топлива с содержанием серы 10, 50 и 350 ppm. Для сопоставления в тех же топливах были испытаны функциональные свойства образцов импортных присадок *Dodilube-4940* фирмы *Clariant*, *Kerokorr LA 99 C* фирмы *BASF* и отечественной противоизносной присадки *Миксент-2030* ООО "Алтайский центр прикладной химии". Результаты исследований противоизносных свойств дизельных топлив с вышеперечисленными присадками приведены в табл. 4.

Таблица 4

Функциональные свойства противоизносных присадок в составе малосернистых дизельных топлив

Наименование образца	Концентрация присадки в ДТ, ppm	Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа, мкм, в ДТ с содержанием серы, ppm		
		10	50	350
Базовое ДТ	-	791	758	660
Противоизносная присадка на основе ТАСК	50	-	-	408
	100	-	365	386
	150	423	351	346
	250	398	-	-
	350	354	336	-
<i>Dodilube-4940</i>	150	430	362	384
<i>Kerokorr LA 99 C</i>	150	428	355	379
<i>Миксент-2030</i>	150	407	370	359

По результатам сравнительных испытаний функциональных свойств противоизносных присадок установлено, что противоизносная присадка на основе ТАСК обеспечивает смазывающую способность малосернистого дизельного топлива на уровне товарных импортных и отечественных присадок.

Представительный образец противоизносной присадки на основе ТАСК с положительными результатами испытан на соответствие требованиям европейских критериев безопасности методам DGMK 531-1.

По показателю "эмульсионные характеристики" дополнительно — в независимой фирме по разработке и испытанию автомобильной техники, масел и топлив APL-Landau (Германия), являющейся членом DGMK и СЕС.

Образец также выдержал испытания в составе малосернистого дизельного топлива по ГОСТ Р 52368–2005 (EN 590:2004) и в рамках комплекса методов квалификационной оценки топлив для быстроходных дизелей в ФАУ "25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России".

Заключение

1. Установлена высокая эффективность противоизносного действия АСК в составе малосернистого дизельного топлива.
2. Показано, что ТАСК сопоставимы по противоизносной эффективности с ЖКТМ и также могут быть использованы как основа противоизносной присадки.
3. Разработан оптимальный состав и получен представительный образец противоизносной присадки на основе ТАСК.
4. Установлено, что присадка на основе ТАСК по функциональным свойствам сопоставима с товарными отечественными и импортными присадками.
5. Представительный образец противоизносной присадки на основе ТАСК с положительными результатами испытан на соответствие требованиям европейских критериев безопасности в составе малосернистого дизельного топлива по ГОСТ Р 52368–2005 (EN 590:2004) и в рамках Комплекса методов квалификационной оценки топлив для быстроходных дизелей.

Литература

- [1] Алкилирование фенола олигомерами этилена / В.Н. Фомин [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. 2010. № 9. С. 14–16.
- [2] Тимофеева Г.В., Терехин А.А., Моисеев И.К. Выделение компонентов технических алкилсалициловых кислот // Нефтегазовые технологии: матер. VI научно-практ. конф. Самара, 2009. С. 70.

Поступила в редакцию 3/II/2011;
в окончательном варианте — 3/II/2011.

DEVELOPMENT OF THE LUBRICITY ADDITIVE TO LOW-SULPHUR DIESEL FUELS BASED ON THE TECHNICAL ALKYL SALICYLIC ACIDS

© 2011 V.A. Tyshenko, S.V. Kotov, G.V. Timofeeva, N.S. Kotova,³
L.A. Onuchak, M.A. Rodina⁴

For the first time a high efficiency of the technical alkylsalicylic acids as a basis of the lubricity additive to low-sulfur diesel fuel is established. The optimum compounding and method of obtaining the lubricity additive is developed. A representative sample of the lubricity additive obtained in the laboratory conditions. This the lubricity additive has passed tests for compliance with the requirements of European safety criteria, according to GOST R 52368-2005 (EN 590:2004), and in the frameworks of the Complex of qualifying estimation methods for high-speed diesel engines.

Key words: lubricity additive, European criteria of safety, diesel fuel, technical alkylsalicylic acids, efficiency of action.

Paper received 3/II/2011.

Paper accepted 3/II/2011.

³Tyshenko Vladimir Alexandrovich (TyshenkoVA@svniinp.ru), Kotov Sergey Vladimirovich (KotovSV@svniinp.ru), Timofeeva Galina Vladimirovna (TimofeevaGV@svniinp.ru), Kotova Nina Sergeevna (KotovaNS@63.ru), Srednevoljskii NIINP, Novokuibyshevsk, Russian Federation.

⁴Onuchak Lyudmila Artemovna (Onuchak@ssu.samara.ru), Rodina Marina Anatolievna (MarineRodina@yandex.ru), the Dept. of Physical Chemistry and Chromatography, Samara State University, Samara, 443011, Russian Federation.