

А. П. Перекрестов, А. А. Брайко

## ПРОТИВОИЗНОСНЫЕ ПРИСАДКИ В ДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО И ИХ РАЗВИТИЕ

Дизельное топливо предназначено для быстроходных дизельных и газотурбинных двигателей наземной и судовой техники.

В последнее время наблюдается резкое ужесточение требований к качеству дизельных топлив и, несмотря на различие в спецификациях разных стран, четко прослеживается тенденция к снижению содержания серы.

Европейский стандарт EN 590 за последние годы также претерпел существенные изменения: с 0,2 до 0,035 % снизилось содержание серы, цетановое число увеличено с 45 до 51 ед., введены ограничения на плотность и вязкость – 2,0–4,5 при температуре 40 °С, что соответствует 2,7–6,5 мм<sup>2</sup>/с при температуре 20 °С. Введены новые показатели: содержание полициклических ароматических углеводородов, смазывающие свойства и окислительная стабильность и установлены нормы на эти показатели.

В 2010–2020 гг. предполагаются еще более жесткие нормы: на содержание серы – до 10 ppm; на полициклические ароматические углеводороды – до 2 %.

Для улучшения свойств дизельных топлив в него вводят присадки различного назначения (табл. 1), из которых практически используются лишь перечисленные в табл. 2.

Таблица 1

### Классификация присадок к дизельным топливам

Присадки к топливам	Допущены к применению в России в 2001–2005 гг.
Антиокислители	0
Стабилизатор дизельного топлива	0
Биоцид	0
Антидетонаторы	1
Промоторы воспламенения	6
Депрессоры для дизельных топлив	4
Депрессоры парафинов (в композиции с депрессорами)	1
Депрессорно-диспергирующие «два в одном»	6
Депрессоры для флотских мазутов и судовых топлив	5
Противодымные и катализаторы горения	0
Моющие	2
Противоизносные для дизельных топлив	5
Прирабочная	0
Противотурбулентные	1
Противообледенительные	0
Антистатическая	0
Смаркер	0
<b>Итого</b>	<b>31</b>

Таблица 2

### Присадки, применяемые в настоящее время

Присадки	Фактически используемые	
	отечественные	импортные
Альтернативные антидетонаторы	5	1
Промоторы воспламенения	2	5
Противоизносные	0	6
Депрессорно-диспергирующие	1	19
Моющие	0	0
Антиокислители	2	0
<b>Итого</b>	<b>10</b>	<b>31</b>

Объем рынка присадок в России составляет до 50 тыс. т/год, а в денежном выражении – около 3 млрд руб. В связи с ужесточением требований по содержанию серы в топливе большое значение приобретают противоизносные присадки. Перспективная стоимость противоизносных присадок для России составляет 200–300 млн руб./год. В России в настоящее время фактически не используется ни одна отечественная противоизносная присадка, в то время как импортных – 6.

Статистика патентования за последние пять лет свидетельствует о недостаточном внимании отечественных разработчиков к присадкам, обеспечивающим производство топлив европейского качества. Основное число патентов посвящено все тем же альтернативным антидетонаторам, производство которых дает огромную сиюминутную выгоду. Это означает, что в производстве топлив мирового уровня страна практически полностью зависит от зарубежных компаний. Следует обратить внимание на то, что далеко не все отечественные разработки используются на практике. Причиной является либо отсутствие сырьевых ресурсов, либо отставание от зарубежных аналогов по соотношению качества и цены, либо плохое знакомство производителей топлив с отечественными присадками, либо недоверие к ним [1].

В производстве топлив мирового уровня Россия практически полностью зависит от зарубежных компаний. Пока это не особенно заметно, поскольку российские нефтеперерабатывающие заводы производят с использованием зарубежных присадок дизельное топливо, соответствующее европейскому стандарту EN 590 в небольших количествах – исключительно на экспорт. В будущем при использовании высококачественного топлива в России зависимость от импорта скажется в полной мере [2]. В последние годы наметилась тенденция к созданию присадок. Так, Альта, Каскад-5 и БВ-0,1 – противоизносные присадки, полученные, как и многие зарубежные аналоги, с использованием кислот таловых масел. Секретом разработчиков являются составы композиций, обеспечивающие их повышенную эффективность и совместимость содержащих их топлив с водой и смазочными маслами.

По эффективности отечественные противоизносные присадки аналогичны зарубежным. Ниже представлены результаты испытаний трех образцов малосернистых дизельных топлив с присадкой Альта (табл. 3) и импортными (табл. 4): средний диаметр пятна износа оценивали по методу HFRR (ISO 12156).

Таблица 3

**Импортные противоизносные присадки**

Присадка	Средний диаметр пятна износа в дизельном топливе, мкм		
Без присадки	576	552	497
Со 100 мл присадки:			
Альта	377	415	402
Lubrizol-539 M	372	–	–
Dodulub-4940	–	358	356

Результаты определения смазывающей способности образцов сверхмалосернистого дизельного топлива, содержащего различные композиции присадок фирмы «Клариант» [3] (табл. 4), показывают, что эти присадки обеспечивают норму по стандарту EN 590.

Таблица 4

**Результаты испытаний композиций импортных присадок**

Топливо	Концентрация присадок, %	Диаметр пятна износа на приборе HFRR при температуре 60 °С, мкм
Без присадки	–	772
С присадками:	0,05	376
	0,05	
Doducet 5073	0,10	437
Dodilub 4940	0,03	
Doducet 5073	0,05	456
Dodilub 4940	0,03	
Dodiflow 4273	0,05	
Doducet 5073	0,05	405
Dodilub 4940	0,04	
Dodiflow 4273	0,05	
Dodiwax 4500	0,02	
Норма по стандарту EN 590		Не более 460

В области создания противоизносных присадок интересны попытки найти замену классическим кремнеорганическим жидкостям.

В последние годы наметилась тенденция к созданию присадок, способных вытеснить импорт с российского рынка. Например, новая отечественная присадка [4] представляет собой жидкость на основе дизельного топлива с добавленными в него мицеллами, включающими в себя оксид железа и олеиновую кислоту. Молекулы олеиновой кислоты адсорбируются на поверхности магнетита в результате процесса хемосорбции. Оксид железа, входящий в мицеллу, характеризуется низким сопротивлением сдвигу и является пластической смазкой, уменьшающей коэффициент трения и интенсивность изнашивания поверхностей в местах их соприкосновения. Молекулы олеиновой кислоты, входящие в состав мицелл, предотвращают их слипание и обеспечивают возможность их нахождения во взвешенном состоянии в жидкости. Оксид железа  $Fe_3O_4$  (магнетит) имеет следующие характеристики: молекулярная масса 231,54; цвет – темно-красный; плотность 5,11 г/см<sup>3</sup>. Олеиновая кислота (октадецен-9-овая кислота)  $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$  представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 286 °С и плотностью 0,9 г/см<sup>3</sup>. Длина молекулы олеиновой кислоты 2 нм. Средняя величина мицеллы составляет 10 нм. Намагниченность насыщения порядка 10 кА/м. Присадка предназначена для работы в слабых магнитных полях  $\xi \ll 1$ , где  $\xi$  – функция Ланжевена  $L(\xi)$ , с напряженностью магнитного поля 20–40 кА/м. Основа мицеллы представляет собой молекулы твердой пластичной смазки оксида железа, а окружающие молекулы являются олеиновой кислотой с содержанием веществ в присадке, мас. %:  $Fe_3O_4$  – 0,00001,  $C_{18}H_{34}O_2$  – 0,0001, дизельное топливо – до 100.

Присадка растворяется в дизельном топливе в соотношении 1:10 при температуре 60 °С и непрерывном помешивании в течение 1 часа.

При лабораторных испытаниях дизельного топлива, приготовленного с введением в него присадки, в соответствии с описанием выше получены следующие результаты. При испытании на трибометре, аналогичном HFRR, при температуре 60 °С в течение 45 минут в высокоочищенном от серы дизельном топливе (менее 500 ppm) смазывающая способность (диаметр пятна износа) составила 540 мкм. При введении в топливо предлагаемой присадки и создании напряженности внешнего магнитного поля в зоне трения 30 кА/м смазывающая способность при многократных испытаниях составила 230–250 мкм. При уменьшении концентрации присадки в 10 раз смазывающая способность топлива уменьшается и соответствует 430 мкм. При увеличении концентрации в 10 раз смазывающая способность топлива соответствует 220 мкм. Экономически более выгодно применять предлагаемую концентрацию присадки.

Вышеописанная мицеллярная присадка обладает следующими преимуществами:

- 1) не выпадает в осадок, поскольку ее частицы являются участниками броуновского движения молекул;
- 2) частицы присадки целенаправленно движутся под влиянием магнитного поля, приложенного к поверхностям трения;
- 3) удерживается в местах повышенной интенсивности изнашивания вследствие действия магнитного поля и сил адсорбции и хемосорбции поверхностей трения.

### Выводы

1. Количество присадок, вводимых в дизельное топливо, неуклонно увеличивается, растет стоимость их производства.
2. Все противоизносные присадки, вводимые в малосернистое дизельное топливо, – импортного происхождения.
3. Необходимо создавать отечественные противоизносные присадки, способные вытеснить аналогичную импортную продукцию с российского рынка.
4. Перспективной присадкой отечественного производства является присадка нового поколения, состоящая из дизельного топлива с находящимися в нем мицеллами на основе молекул твердой пластичной смазки оксида железа и с окружающими ее молекулами олеиновой кислоты.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилов А. М. Присадки к топливам // Химия и технология топлив и масел. – 2007. – № 2. – С. 47–56.
2. Дизельные топлива и присадки, допущенные к применению в 2001–2004 гг. / Т. М. Митусова, Е. Е. Сафонова, Г. А. Брагина, Л. В. Бармина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – № 1. – С. 12–19.

3. *Опыт* получения сверхмалосернистых дизельных топлив по стандарту EN 590–2005 в ООО «ЛУ-КОЙЛ-Волгограднефтепереработка» / И. А. Федоринов, В. И. Анисимов, Ю. Г. Морошкин и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – № 1. – С. 12–14.
4. *Пат.* на изобретение РФ № 2276681. Противоизносная присадка по заявке № 2004132806/04 / Перекрестов А. П., Сычева А. А. 10.11.2004; Оpubл. 20.05.2006. Бюл. № 14.

Статья поступила в редакцию 8.02.2008

### ANTIWEAR ADDITIVES IN DIESEL FUEL AND THEIR DEVELOPMENT

*A. P. Perekrestov, A. A. Brajko*

European standard EN 590 for last years has also undergone essential changes: from 0.2 % the sulfur content has decreased to 0.035 %. To improve the properties of diesel fuel the additives of various purpose are being entered. In Russia no domestic and six imported antiwear additives are actually being used now. The statistics of patenting for last five years testifies to insufficient attention of domestic developers to the additives providing the development of fuel of the European quality. The new domestic antiwear additive (the patent of the Russian Federation N 2276681) represents liquid on the basis of diesel fuel with added micells, including ferric oxide and oleic acid. The molecules of oleic acids are adsorbed on the magnetite surface as a result of the chemical adsorption process. Ferric oxide, included in micelles, is characterized by low resistance to shift and is the plastic greasing reducing friction factor and the intensity of the wear process of surfaces in places of their contact.

**Key words:** diesel fuel, antiwear additive, low-sulphur fuel, magnetic additive, magnetic field.