

УДК 62-634.2

**МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ПРИСАДКА ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА
ДЛЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ****С.А. КОЛТУНОВА-СЕТО, канд. хим. наук, доц. С.В. ПОКРОВСКАЯ,
канд. техн. наук В.Б. ХАЛИЛ, канд. техн. наук, доц. С.М. ТКАЧЕВ
(Полоцкий государственный университет)**

Рассмотрены пути улучшения эксплуатационных свойств экологически чистых дизельных топлив с помощью применения присадок различного функционального действия. В плане развития импортозамещения и расширения потребительского рынка присадок отечественного производства разработана композиция многофункциональной присадки (пакета присадок) к дизельному топливу, в состав которой входят продукты производства ОАО «Нафтан» и ОАО «Гродно Азот». Изучены закономерности изменения эксплуатационных и экологических свойств дизельных топлив от количества многофункциональной присадки в соответствии с требованиями потребительского рынка. Проведено сравнение противоположных и низкотемпературных свойств дизельного топлива с импортными присадками и предлагаемым пакетом присадок. Применение пакета присадок позволит расширить ассортимент дизельных топлив, соответствующих требованиям международных стандартов качества, значительно уменьшить загрязнение окружающей среды отработанными газами дизельных двигателей, а также улучшить технико-экономические показатели и обеспечить конкурентоспособность продукции ОАО «Нафтан» на потребительском рынке.

Введение. Учитывая рост потребности в экологически чистых дизельных топливах (ЭЧДТ), требования к их качеству постоянно ужесточаются, прежде всего это касается содержания серы и ароматических углеводородов, особенно полициклических ароматических углеводородов. Сочетание процессов с использованием системы катализаторов гидрообессеривания и деароматизации обеспечивает достижение требуемых показателей облагораживания сырья как по содержанию серы, так и по ароматическим углеводородам. Применение дизельных топлив с улучшенными экологическими свойствами наряду со снижением вредных выбросов с выхлопными газами определило целый ряд проблем, главная из которых – большой износ трущихся деталей, в результате чего сокращается срок службы последних. Причиной этому явилось снижение смазывающей способности дизельных топлив в связи с тем, что в процессе глубокой гидроочистки из топлива удаляются поверхностно-активные вещества, способные образовывать защитную смазывающую пленку на металлической поверхности трения. Таким образом, получение дизельных топлив, отвечающих требованиям европейских стандартов, где массовые доли серы и полициклических ароматических углеводородов сведены к минимуму за счет изменения технологии производства, приводит к улучшению экологических свойств и в то же время ухудшению химмотологических характеристик.

Улучшение экологических свойств дизельных топлив повлекло за собой ухудшение антиокислительных, противоположных и защитных свойств, повысить которые можно с помощью добавления присадок различного функционального действия. Так, дымность дизельного топлива устраняется добавлением антидымных присадок, например, сульфонатов кальция и др., а смазывающие свойства улучшаются введением противоположных присадок [1]. С целью улучшения низкотемпературных свойств в ЭЧДТ добавляют депрессорные присадки. Введение таких присадок в товарное топливо в концентрации 0,02...0,05 % масс. снижает предельную температуру фильтруемости (ПТФ), характеризующую поведение топлива при низких температурах, и температуру застывания, характеризующую состояние топлива в резервуарах. Однако дизельные топлива, содержащие только депрессорные присадки, способны расслаиваться в условиях хранения при низких температурах на два слоя: верхний – прозрачный, нижний – мутный с кристаллами парафинов. Такое разделение топлива изменяет его эксплуатационные свойства и иногда делает невозможным его дальнейшее использование. Для улучшения стабильности дизельных топлив в процессе хранения при низких температурах целесообразно совместное использование депрессорных присадок с диспергаторами парафинов [2].

С целью улучшения смазывающих и низкотемпературных свойств в дизельное топливо добавляют сырье растительного происхождения, прежде всего продукты переработки растительных масел [3].

В настоящей работе предложено вводить в качестве добавки, улучшающей смазывающие свойства экологически чистых дизельных топлив с содержанием серы 0,005 % масс. и менее, метиловый эфир рапсового масла, позволяющий улучшить противоположные свойства малосернистых дизельных топлив и продлить срок службы топливной аппаратуры.

В последние годы за рубежом на рынок выпущен огромный ассортимент присадок различного функционального назначения: противоположные, цетаноповышающие, антинагарные, а также депрессоры, диспергаторы и т.д. Отечественный рынок существенно отстает от мирового уровня по разработке современных присадок к топливам, и заводы, производящие дизельные топлива на экспорт, вынуждены закупать импортные присадки фирм «BASF», «Clariant», «Infineum», «Lubrizol» и др.

Разработка, производство и практическое применение присадок и пакетов присадок отечественного производства к топливам стали насущной технической проблемой для нефтеперерабатывающих заводов. В связи с этим для Республики Беларусь актуальным становится вопрос о вовлечении в топливо присадок собственного производства, что позволит повысить технико-экономическую эффективность и будет способствовать развитию импортозамещающих технологий.

Целью работы явилась разработка композиции многофункциональной присадки отечественного производства к дизельным топливам, позволяющей улучшить смазывающие, низкотемпературные и экологические свойства, а также производить разные сорта дизельного топлива, обладающие стабильностью к расслоению в условиях холодного хранения в регионах с умеренным климатом.

Экспериментальные исследования и обсуждение результатов. В качестве объекта исследования взято базовое экологически чистое дизельное топливо производства ОАО «Нафтан» с содержанием серы 31 ppm. Топливо по всем показателям качества, кроме смазывающей способности, соответствует требованиям ТУ.38.401-58-296-2005 (EN 590) на топливо дизельное автомобильное при норме не более 460 мкм, скорректированный диаметр пятна износа равен 572 мкм. Предельная температура фильтруемости базового ЭЧДТ составляет минус 6 °С.

Для улучшения противоизносных, низкотемпературных и экологических свойств базового ЭЧДТ, согласно требованиям стандарта EN 590, разработана композиция многофункциональной присадки, в состав которой входят продукты производства ОАО «Нафтан» и ОАО «Гродно Азот»: низкомолекулярный полиэтилен (депрессорный компонент), сорбиталь С-20 (диспергирующий компонент), антидымная присадка С-150 (противодымный компонент) и метиловый эфир рапсового масла (противоизносный компонент) [4].

С целью минимизации трудоемких расчетов при производстве разных сортов дизельного топлива, отвечающего европейскому стандарту EN 590, предложена **многокритериальная модель**, в которой критериями выбора являются свойства дизельного топлива, а вариантами выбора – многофункциональная присадка, называемая далее по тексту пакетом присадок.

Смысловая и математическая часть методики может быть представлена в виде общеизвестной модели входа – выхода (рис. 1) [5].

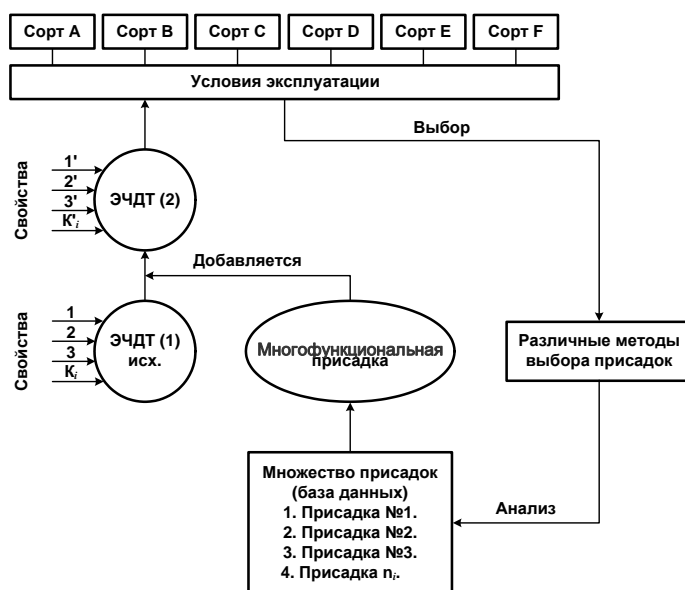


Рис. 1. Схематическая «методика-модель» принятия решений при многокритериальном выборе присадок к дизельному топливу

В ходе исследований проанализированы смазывающие и низкотемпературные свойства базового ЭЧДТ при добавлении дозированной концентрации предлагаемого пакета присадок (рис. 2 – 3).

На рисунке 2 приведены экспериментальные данные по изменению противоизносных свойств ЭЧДТ при добавлении пакета присадок разной концентрации.

В базовом ЭЧДТ скорректированный диаметр пятна износа равен 572 мкм. При добавлении разной концентрации пакета присадок скорректированный диаметр пятна износа уменьшается, что указывает на улучшение смазывающих свойств ЭЧДТ (см. рис. 2). Однако добавления пакета присадок в количестве до 300 ppm не достаточно, поскольку скорректированный диаметр пятна износа больше 460 мкм.

Чтобы ЭЧДТ соответствовало требованиям стандарта EN 590, необходимо вовлечение пакета присадок в концентрациях больше 300 ppm.

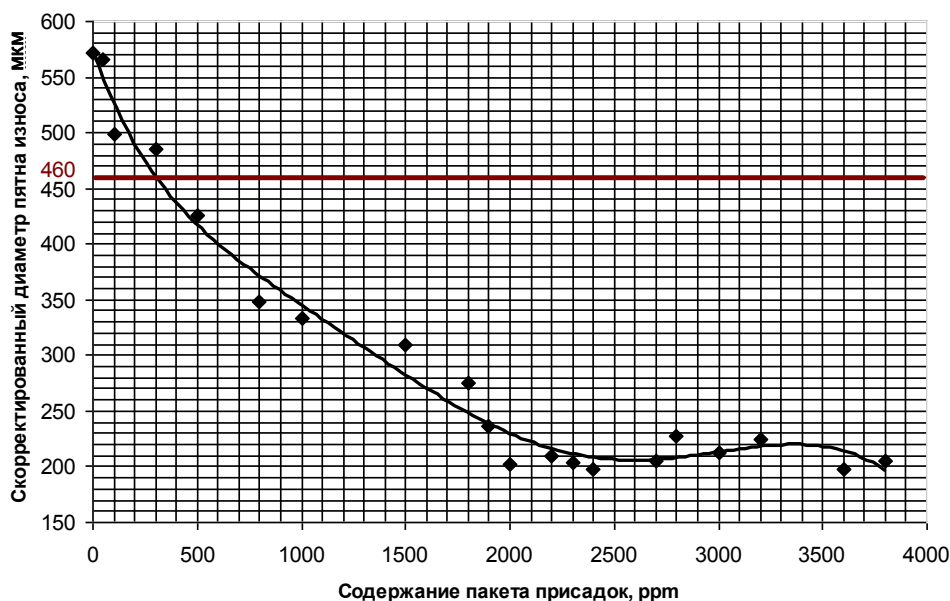


Рис. 2. Зависимость скорректированного диаметра пятна износа от количества добавляемого пакета присадок в базовое экологически чистое дизельное топливо

Основным эксплуатационным показателем качества дизельного топлива в зимний период (стандарт EN 590) является предельная температура фильтруемости. Стандартом предусмотрено производство дизельных топлив разных сортов А, В, С, D, E, F для умеренного климата с предельной температурой фильтруемости +5, 0, -5, -10, -15, -20 °С соответственно [6]. Согласно литературным данным, температура застывания при условии достижения требуемого уровня ПТФ, как правило, обеспечивается [7]. В связи с требованиями потребительского рынка дозированное добавление пакета присадок к ЭЧДТ позволяет получать дизельные топлива разных сортов для умеренного климата.

На рисунке 3 показаны графики зависимости температуры помутнения, предельной температуры фильтруемости и температуры застывания от содержания пакета присадок в ЭЧДТ.

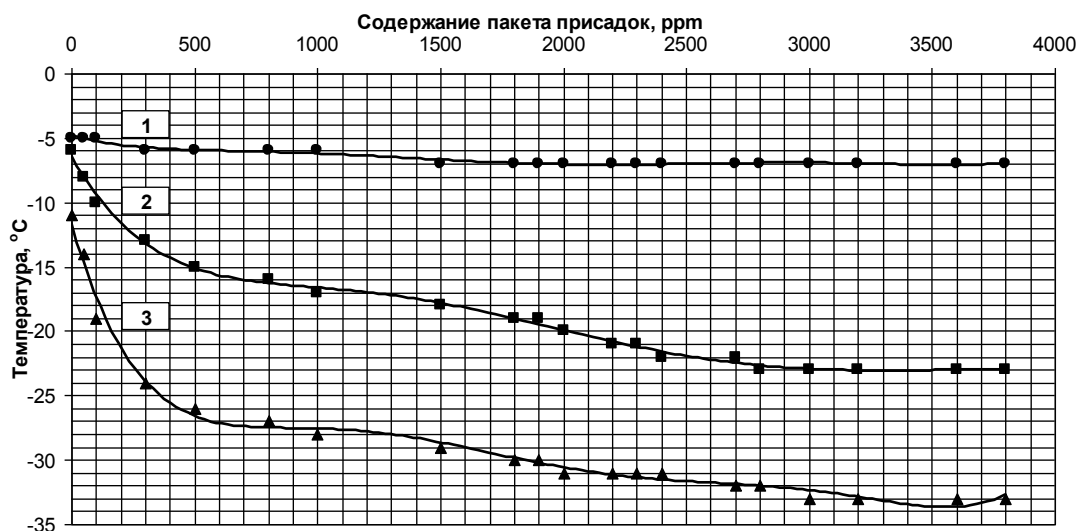


Рис. 3. Зависимости низкотемпературных показателей качества от количества предлагаемого пакета присадок в базовое экологически чистое дизельное топливо: 1 – температура помутнения; 2 – предельная температура фильтруемости; 3 – температура застывания

Из рисунка 3 видно, что при добавлении до 100 ppm пакета присадок получают дизельные топлива сорта С ($-5\text{ °С} \geq \text{ПТФ} > -10\text{ °С}$).

При добавлении 100...500 ppm пакета присадок получают дизельные топлива сорта D ($-10\text{ °C} \geq \text{ПТФ} > -15\text{ °C}$), для получения сорта E ($-15\text{ °C} \geq \text{ПТФ} > -20\text{ °C}$) необходима добавка пакета присадок в количестве 500...2000 ppm.

Сорт F ($\text{ПТФ} \leq -20\text{ °C}$) можно получить введением пакета присадок более 2000 ppm.

При добавлении пакета присадок также снижаются температуры помутнения и застывания, что благоприятно влияет на поведение топлива при отрицательных температурах.

Предлагаемую методику дозированного способа введения в дизельное топливо многофункциональной присадки невозможно реализовать без использования средств вычислительной техники (см. рис. 1).

Эффективность действия разработанного многофункционального пакета присадок проверена в лаборатории по контролю топливного производства ОАО «Нафтан». Образец дизельного топлива с вовлечением предлагаемого пакета присадок по проверенным показателям качества соответствует требованиям ТУ 38.401-58-296-2005 сорт F вид II. (Вид I – содержание серы в дизельном топливе не более 10 ppm, вид II – не более 50 ppm).

Для обеспечения хорошей седиментационной устойчивости дизельных топлив в условиях хранения при низких температурах рекомендуется использование композиций депрессорных присадок с диспергаторами парафинов. Однако не все диспергаторы являются эффективными с точки зрения устойчивости топлив к расслоению при низких температурах. Эффективность их действия может быть установлена при проведении теста на парафиноосаждение дизельных топлив (холодный тест) [2, 8]. Для установления седиментационной устойчивости дизельного топлива с предлагаемым пакетом присадок проделан тест на парафиноосаждение (табл. 1), согласно которому при равномерном распределении парафинов по всему объему топлива температура помутнения и предельная температура фильтруемости нижнего слоя будут отличаться от характеристик исходного топлива на 1... 2 °C. Если эти показатели качества отличаются от показателей исходного топлива больше, чем на $\pm 2\text{ °C}$, топливо считается нестабильным.

Таблица 1

Расслаиваемость дизельного топлива в условиях холодного хранения с пакетом присадок отечественного производства

| Топливо | Температура помутнения, °C | | Предельная температура фильтруемости, °C | |
|-----------------------|----------------------------|-----------------|--|-----------------|
| | исходной смеси | придонного слоя | исходной смеси | придонного слоя |
| ЭЧДТ + пакет присадок | -6 | -5 | -20 | -18 |

Из таблицы видно, что температура помутнения и предельная температура фильтруемости придонного слоя не отличаются от показателей исходного топлива больше, чем на 2 °C, что соответствует допускаемым нормам теста.

В таблице 2 приведен сравнительный анализ показателей противоизносных и низкотемпературных свойств экологически чистых дизельных топлив, производимых в настоящее время в ОАО «Нафтан», с предлагаемым пакетом присадок.

Таблица 2

Сравнительный анализ показателей противоизносных и низкотемпературных свойств образца экологически чистого дизельного топлива с применением импортных присадок и пакета присадок отечественного производства

| Показатели | Образец экологически чистого дизельного топлива ОАО «Нафтан» | | | Требования EN-590 |
|--|--|-------------------------|--|----------------------|
| | без присадок | с импортными присадками | с пакетом присадок отечественного производства | |
| Предельная температура фильтруемости, °C | -6 | -23 | -23 | Не выше -20 (Сорт F) |
| Смазывающая способность, (скорректированный диаметр пятна износа), мкм | 572 | 326 | 210 | Не более 460 |
| Температура помутнения, °C* | -5 | -6 | -7 | - |
| Температура застывания, °C * | -11 | -34 | -33 | - |
| * – определены по требованию потребителя. | | | | |

Из таблицы 2 видно, что показатели качества ЭЧДТ с пакетом присадок отечественного производства по эффективности действия не уступают дизельным топливам с импортными присадками. Таким образом, разработанный пакет присадок позволяет расширить ассортимент дизельных топлив для умеренного климата в соответствии с требованиями потребителя.

Выводы

1) разработана многофункциональная присадка отечественного производства, в состав которой входят низкомолекулярный полиэтилен, сорбиталь С-20, антидымная присадка С-150 и метиловый эфир рапсового масла, позволяющая улучшить смазывающие, низкотемпературные и экологические свойства дизельного топлива;

2) предложено математическое описание получения ассортимента дизельных топлив, обладающих стабильностью к расслоению в условиях холодного хранения в регионах с умеренным климатом, на основании модели многокритериального выбора присадок к дизельному топливу;

3) построены графики зависимости смазывающих и низкотемпературных свойств экологически чистых дизельных топлив от содержания предлагаемого пакета присадок и выведены уравнения, с помощью которых можно определять размер скорректированного диаметра пятна износа, температуру помутнения, предельную температуру фильтруемости и температуру застывания при добавлении разной концентрации пакета присадок в ЭЧДТ в соответствии с требованиями потребительского рынка;

4) проведен сравнительный анализ показателей противоизносных и низкотемпературных свойств экологически чистых дизельных топлив с импортными присадками и с предлагаемым пакетом присадок отечественного производства. Установлено, что эффективность разработанного пакета присадок к ЭЧДТ находится на уровне, близком к уровню зарубежных аналогов;

5) применение многофункциональной присадки будет способствовать развитию отечественной промышленности по производству присадок к дизельным топливам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фролов, В.И. Количественное определение антидымной присадки ЭКО-1 в дизельном топливе / В.И. Фролов, В.А. Винокуров, Г.М. Балак // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 12. – С. 18 – 21.
2. Саранди, Е.К. Полиолефиновая депрессорная присадка к дизельным топливам / Е.К. Саранди, А.Г. Мартиросян, К.М. Мусаев // Нефть. Газ. Энергетика. – 2005. – № 5. – С. 14 – 17.
3. Колтунова, С.А. Биодизельное топливо на основе метилового эфира рапсового масла / С.А. Колтунова, Ю.А. Булавка, А.Ю. Гришанова // Труды молодых специалистов Полоц. гос. ун-та. – 2007. – Вып. 23. Промышленность. – С. 96 – 99.
4. Многофункциональная присадка к дизельному топливу: пат. 12275 Респ. Беларусь, МПК С 10L 1/10 / С.А. Колтунова-Сето, С.В. Покровская, С.М. Ткачев, С.Ф. Якубовский; заявитель Полоц. гос. ун-т. – № а 20080880; заявл. 02.07.08; опубл. 30.08. 2009 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 4. – С. 112.
5. Мовсум-заде, А.Э. Разработка методики принятия решений при многокритериальном выборе присадок / А.Э. Мовсум-заде // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2000. – № 9. – С. 27 – 30.
6. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: справочник / И.Г. Анисимов [и др.]; под общ. ред. В.М. Школьников. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Издат. центр «Техинформ», 1999. – 596 с.
7. Андреева, Л.Н. Депрессорные присадки и механизм их действия / Л.Н. Андреева, Л.В. Цыро, Ф.Г. Унгер // Нефть и газ. – 2005. – № 1. – С. 102 – 108.
8. Овчинникова, Т.Ф. Диспергаторы парафинов для дизельных топлив с депрессорными присадками / Т.Ф. Овчинникова, Н.Н. Хвостенко, Т.Н. Митусова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003. – № 1. – С. 20 – 23.

Поступила 04.12.2009

MULTIPURPOSE ADDITIVE OF THE DOMESTIC PRODUCTION FOR DIESEL

S. KOLTUNOVA-SETO, S. POKROVSKAYA, W. KHALIL, S. TKACHEV

The ways of an improvement in the performance properties of ecologically clean diesel with the aid of the application of additives of different functional action are examined. In the plan of the development of import replacement and expansion of the consumer market for the additives of domestic manufacture is developed the composition of the multifunctional additive to the diesel, into composition of which includes products of JSC «Naftan» and JSC «Grodno Azot». Laws governing the change in the operational and ecological properties of diesel fuel from a quantity of multifunctional additive in accordance with the requirements of consumer market are studied. The comparison of the antiwear and low-temperature properties of diesel with the imported additives and the proposed packet of additives is carried out. The application of a packet of additives will make it possible to enlarge the assortment of the diesel, which correspond to the requirements of the international standards of quality, to considerably decrease the environmental pollution by the exhaust gases of diesel engines, and also improve technical and economic indices and ensure the competitive ability of production JSC «Naftan» on the consumer market.