

# О ВЛИЯНИИ ДОБАВКИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Ф.А. Бурюкин, Л.С. Баталина, Р.А. Ваганов, С.С. Косицына

Важным фактором развития отечественной нефтеперерабатывающей отрасли является ежегодное увеличение потребности в дизельных топливах (ДТ), соответствующими требованиям технического регламента Таможенного союза по экологической безопасности и в особенности - обладающих хорошими низкотемпературными показателями. Такая потребность ставит специфические задачи по разработке и испытаниям новых присадок, способных существенно улучшить его эксплуатационные показатели и стабильность свойств при хранении. В качестве антиокислительных присадок к топливам давно используются соединения на основе замещенных ароматических аминов, однако полностью отсутствуют сведения о системном анализе их влияния на характеристики ДТ.

В статье представлены результаты испытаний ДТ с добавкой таких ароматических аминов, как анилин, N,N-диметиланилин, N,N-дитретбутиланилин, п-фенилендиамин по таким показателям, как кинематическая вязкость, смазывающая способность, предельная температура фильтруемости, массовая доля фактических смол, цетановое число до и после ускоренного старения окислением кислородом. В качестве образца для сравнения использовали агидол-1 - широко применяемый в промышленности антиоксидант. Ввиду ограниченной растворимости испытуемых ароматических аминов в дизельном топливе проводили тест на седиментационную устойчивость. Выполнен анализ влияния строения ароматических аминов (количество аминогрупп, замещенность в аминогруппе, длина цепи заместителя при аминогруппе) на показатели качества образцов ДТ с добавкой.

Показано, что введение добавок на основе ароматических аминов в ДТ благоприятно сказывается на смазывающей способности дизельного топлива. Наименьший диаметр пятна износа при испытании был получен для образцов с добавкой п-фенилендиамина. Установлено, что ароматические амины существенно улучшают стойкость топлива к окислению. Для N,N-дитретбутиланилина и п-фенилендиамина антиокислительное действие сопоставимо с агидолом-1. При этом введение добавок не оказывает влияния на низкотемпературные свойства полученных образцов.

*Ключевые слова:* дизельное топливо, присадки, ароматические амины, смазывающая способность, низкотемпературные свойства, вязкость, окислительная стабильность.

## ВВЕДЕНИЕ

Современные экологические нормы и растущие нормы потребления дизельного топлива устанавливают жесткие требования к качеству. По информации министерства топлива и энергетики совокупный объем потребления дизельного топлива в 2017 году в России составил более 33 млн тонн, и с каждым годом объемы производства и потребления существенно возрастают [1]. Ежегодное ужесточение экологических норм заставляет производителей наращивать мощности процессов гидроочистки и гидрокрекинга, а задача по увеличению глубины переработки нефти приводит к росту в общем объеме производимого дизельного топлива доли вторичных дистиллятных фракций. Производимое таким образом дизельное топливо все больше требует введения в них противозносных и повышающих химическую стабильность присадок [2]. Кроме того, для улучшения эксплуатационных показателей дизельных топлив используются депрессонодиспергирующие, антистатические, моющие присадки, промоторы воспламенения, ингибиторы коррозии и многие другие [3,4]. Совокупный рынок присадок к дизельному топливу в России составляет более 50 тыс. тонн в год [3].

Химическая стабильность дизельных топлив имеет большое значение. При хранении они подвергаются

окислению кислородом воздуха, которое сопровождается повышением кислотности, увеличением содержания фактических смол, ухудшением фильтруемости, изменением цветности и выпадением осадков. При эксплуатации это приводит к образованию лаковых отложений на стенках двигателя и топливной системе. Для борьбы с процессами окисления при хранении используются специальные присадки (антиокислители, антиоксиданты).

Наиболее распространенными антиоксидантами в настоящее время являются алкил- и аминифенолы (например, агидолы) [5,6]. Помимо различных фенолов, ароматические амины (например, N-фенил-1-нафтиламин, N,N-ди-вторичный бутил-п-фенилендиамин, дифениламины, N,N-диизопропилпарафенилендиамин; N,N-ди-бутил-парафенилендиамин и некоторые другие) широко используются как ингибиторы радикально-цепного окисления (антиоксиданты). Замещенные ароматические амины также входят в состав антидетонационных присадок и ингибиторов коррозии. Сообщается, что некоторые ароматические амины при нормальной и повышенной температуре (до 120 °С) являются даже более эффективными, чем алкилзамещенные фенолы [7,8]. Кроме того сообщается о замещенных ароматических аминах как

компонентах противоизносных присадок [5,9].

Несмотря на известный опыт применения ароматических аминов в бензинах и авиационном топливе, в литературе отсутствуют сведения об их использовании в качестве компонентов присадок к дизельному топливу, влиянию такой добавки на эксплуатационные показатели, а также о какой-либо взаимосвязи строения ароматического амина и его влияния на характеристики топлива.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались такие ароматические амины, как анилин, N,N-диметиланилин, N,N-дитретбутиланилин, п-фенилендиамин. Данные ароматические амины были выбраны исходя из их строения, с целью оценки влияния количества аминогрупп (анилин, п-фенилендиамин), наличия алкильных заместителей в аминогруппе (анилин и N,N-диметиланилин) и длины углеводородной цепочки такого заместителя (N,N-диметиланилин, N,N-дитретбутиланилин) на показатели качества дизельного топлива. В качестве образца для сравнения использовался агидол-1 (ионол) – известный промышленный антиоксидант.

Добавки вводили в гидроочищенную дизельную фракцию Ачинского НПЗ (ДТ), показатели качества которой представлены в табл. 1.

Табл. 1. Характеристика ДТ до введения добавок

Наименование показателя	Значение показателя	Метод определения
Цетановое число	50	ГОСТ Р 32508
Предельная температура фильтруемости, °С	минус 17	ГОСТ Р 54269-2010
Смазывающая способность, скорректированный диаметр пятна износа, мкм	340	ГОСТ Р ИСО 12156-1-2006
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм <sup>2</sup> /ч	2,9	ГОСТ 33-2000
Фракционный состав при температуре 250 °С перегоняется, % об.	30	ГОСТ 2177
при температуре 350 °С перегоняется, % об.	97	
95% об. перегоняется при температуре, °С	342	
Массовая доля фактических смол, мг на 100 см <sup>3</sup> топлива	16	ГОСТ 8489

Ввиду ограниченной растворимости ароматических аминов в предельных незамещенных углеводородах, ароматические амины предварительно растворяли в изоамиловом спирте (ИАС) в количестве, соответствующем концентрации амина в дизельном топливе 0,01%, 0,05%, 0,1% масс. соответственно. Аликвоту раствора амина в ИАС, соответствующую требуемой концентрации добавки, вводили в дизельное топливо и растворяли при температуре 40±5 °С и при перемешивании в лабораторном шейкере в течение 60 мин. Полноту растворения добавки контролировали спектрофотометрическим методом при длине волны 628 мкм, толщина кюветы 10 мм, раствор сравнения – дизельное топливо с добавкой аналогичного объема изоамилового спирта.

Приготовленный объем дизельного топлива с добавкой делили пополам, и одну часть окисляли кислородом (расход 2,5 л/ч) при нагреве в масляной бане при температуре 100 °С, в течение 120 часов.

Образцы анализировали по показателям смазывающей способности по ГОСТ Р ИСО 12156-1-2006, предельной температуры фильтруемости по ГОСТ Р 54269-2010, цетановому числу (ЦЧ) по ГОСТ Р 32508-2013, фракционному составу по ГОСТ 2177 (метод А). Седиментационную устойчивость для образцов с добавками определяли в соответствии с СТО 11605031-041-2010 «Дизельные топлива с депрессорными присадками. Метод квалификационной оценки седиментационной устойчивости при отрицательных температурах» выдерживанием в течение 16 ч при минус 27 °С [10]. Степень окисленности дизельного топлива оценивали по концентрации фактических смол, определенной по ГОСТ 8489.

В ходе испытаний установлено, что добавки положительно влияют на противоизносные свойства ДТ. По сравнению с ДТ+ИАС, показано существенно снижение диаметра пятна износа для всех образцов, в особенности – для п-фенилендиамина (рис. 1). Обращает на себя внимание схожий характер изменения показателя при увеличении концентрации добавки для ДТ с добавкой замещенных и незамещенных у аминогруппы аминов. Агидол-1 также оказывает некоторое противоизносное действие.

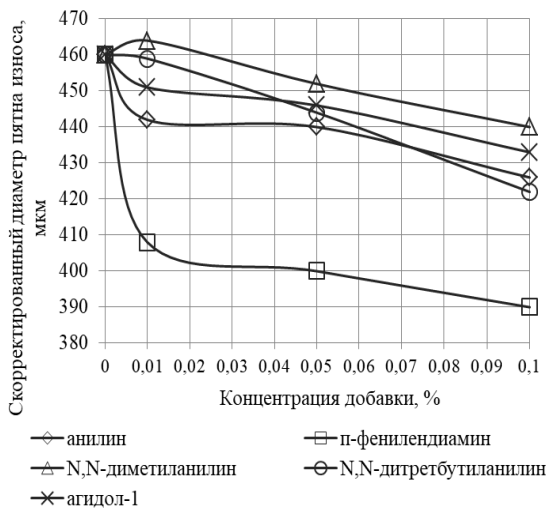


Рис.1. Смазывающая способность дизельного топлива с добавкой различных ароматических аминов

Существенного влияния на кинематическую вязкость для исследованных образцов не показано. По сравнению с ДТ+ИАС установлено некоторое увеличение вязкости (не более  $0,3 \text{ мм}^2/\text{с}$ ) для всех проб.

Цетановое число ДТ с добавками увеличилось (рис. 2). Установлено, что наличие разветвленных заместителей в аминогруппе добавки наибольшим образом способствует увеличению воспламеняемости ДТ (ЦЧ образца с добавкой N,N-диметиланилина составляет 48 пунктов, N,N-дитребутиланилина – 50), при этом возрастание ЦЧ образцов с добавками анилина и N,N-диметиланилина составляет 1 пункт. Введение каждой последующей аминогруппы в молекулу ароматического амина способствует увеличению ЦЧ в среднем на 2 пункта.

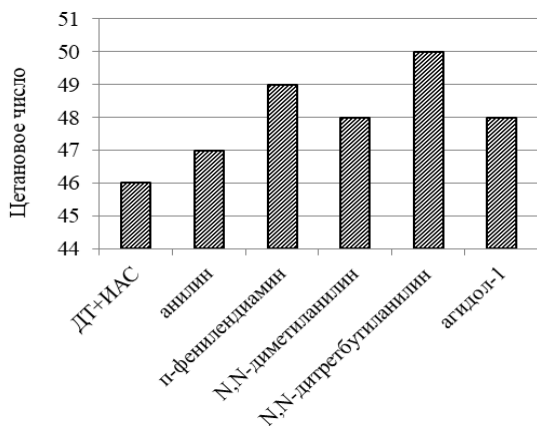


Рис. 2. Влияние ароматических аминов на цетановое число дизельного топлива

Не установлено какого-либо влияния добавки ароматических аминов на низкотемпературные свойства топлива. Для п-фенилендиамина показано повышение предельной температуры фильтруемости на 2-3 °С. Это, вероятно, связано с меньшей

растворимостью п-фенилендиамина по сравнению с другими добавками, в результате в дизельном топливе появляются центры кристаллизации и фильтруемость топлива при снижении температуры ухудшается. Но в тестах на седиментационную устойчивость не выявлено различий между образцами.

Для окисленных топлив показано существенное положительное влияние добавки ароматических аминов на качественные характеристики ДТ (табл. 2). Как видно из представленных данных, все ароматические амины при добавке к ДТ имеют антиокислительное действие в той или иной степени. Однако именно п-фенилендиамин по степени антиокислительного действия сопоставим с агидолом-1, что является весьма существенным результатом.

Показатель выхода фактических смол используется для оценки интенсивности смоло- и нагарообразования в двигательной аппаратуре.

Табл. 2 Количество фактических смол в испытуемом дизельном топливе с добавками

Образец	До окисления, мг на 100 см <sup>3</sup> топлива	После окисления, мг на 100 см <sup>3</sup> топлива
ДТ+ИАС	15	130
Анилин	22	70
N,N-диметиланилин	12	58
N,N-дитребутиланилин	18	46
п-фенилендиамин	46	46
Агидол-1	43	44

Негативным явлением при введении исследуемых добавок является прирост по выходу фактических смол в свежеприготовленных пробах, что может быть связано с окисляемостью самого амина, так как известно, что в реакции смолообразования с наибольшей скоростью вступают гетероатомные соединения.

При окислении топлив нерастворимые кислородсодержащие соединения (смолы) представлены в ДТ в виде коллоидных частиц, стабилизированных другими содержащимися в топливе полярными соединениями. Чем выше окисленность топлива, тем больше в составе полярных соединений и больше размер мицелл. Все эти процессы в комплексе обеспечивают изменение цвета и эксплуатационных свойств ДТ. Предельная температура фильтруемости, кинематическая вязкость изменились в пределах ошибки метода измерения. Для образцов с добавкой анилина температура начала кипения повысилась в среднем на 5,5 °С, а температура конца кипения снизилась на 7 °С. Для образцов с добавками N,N-диметиланилина, N,N-

дитребутиланилина температуры начала и конца кипения менялись аналогичным образом в пределах 3 °С. Для образцов с добавками агидола-1, п-фенилендиамин изменения фракционного состава не отмечено.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований установлено, что добавка ароматических аминов в дизельное топливо благоприятным образом сказалась на таких его показателях, как смазывающая способность, цетановое число и стойкость к окислению. Значительные противознозные свойства показал п-фенилендиамин, для него же показано антиокислительное действие, сопоставимое с широко применяемой специализированной добавкой – агидолом-1. Все ароматические амины при добавке к дизельному топливу давали прирост по цетановому числу (от 1 до 4 пунктов). Незначительное ухудшение низкотемпературных свойств образцов дизельного топлива с добавкой ароматических аминов

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Производство нефтепродуктов. / [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://minenergo.gov.ru/node/1213> (дата обращения 15.04.2019 г.)
2. Шкалик В.П., Митин М.А. Влияние органической присадки к дизельному топливу на выброс полициклических водородов [Текст] // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования. - 2003. - №1. - С.53-55.
3. Перекрестов А.П., Брайко А.А. Противознозные присадки в дизельное топливо и их развитие [Текст] // Вестник Астраханского государственного технического университета. – 2008. - № 2 (43). - С. 2018-221.
4. Махмутова Л.Ш. Ассортимент присадок к дизельным топливам и проблематика в этой отрасли в России [Текст] // Современные научные исследования и разработки. – 2008. – Т. 2, 5(22). – С. 373-378.
5. Зинина Н.Д., Тимашова А.Л., Павловская М.В., Гришин Д.Ф. Противознозная присадка к дизельному топливу с ультранизким содержанием серы [Текст] // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. -№ 5. – С. 399-404.
6. Курамшин Э.М., Имашев У.Б. Композиционная присадка для малосернистых дизельных топлив [Текст] // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19, № 3. – С. 8-11.
7. Korcek S., Jensen R.K., Zinbo M., Gerlock J.L., Organic Free Radical. – 1998. - pp. 95-96.
8. Mortier R.M., Orszulik S.T., Fox M.F. *Chemistry and technology of lubricants*, Berlin: Springer. – 2010. - 586 p.
9. Каримуллин Я.Н., Климентова Г.Ю., Компоненты противознозных присадок к дизельному топливу [Текст] // Вестник казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. - № 23. - С.176-178.
10. Гилева М.В., Кулакова Н.А., Рябов В.Г. Применение депрессорно-диспергирующей присадки для получения дизельного топлива для арктического климата [Текст] // Вестник ПНИИП. – 2015. –№ 4. – С. 147-160.

Ф.А. Бурюкин – к.х.н., доцент, заведующий каф. Химии и технологии природных энергоносителей и углеродных материалов ФГАОУ ВО «СФУ».

Л.С. Баталина – к.х.н., доцент, доцент каф. Химии и технологии природных энергоносителей и углеродных материалов ФГАОУ ВО «СФУ».

Р.А. Ваганов – старший преподаватель каф. Химии и технологии природных энергоносителей и углеродных материалов ФГАОУ ВО «СФУ».

С.С. Косицына – к.т.н., старший преподаватель каф. Химии и технологии природных энергоносителей и углеродных материалов ФГАОУ ВО «СФУ», [kositsyna\\_ss@mail.ru](mailto:kositsyna_ss@mail.ru).

# STUDY OF NONADDITIVITY PROPERTIES OF OIL MIXTURES

F.A. Buryukin, L.S. Batalina, R.A. Vaganov, S.S. Kositcyna

An important direction of development of the oil refining industry in Russia is the annual increase in the consumption of diesel fuel. The fuel must comply with the requirements of the technical regulations of the customs union and must have good low-temperature characteristics. This need sets specific tasks for the development and testing of new additives that can significantly improve its performance and stability properties during storage. Compounds based on substituted aromatic amines have long been used as antioxidant additives to fuels, but information on the system analysis of their effect on the characteristics of diesel fuel is completely absent.

The article presents the results of tests of diesel fuel with the addition of such aromatic amines as aniline, N, N-dimethylaniline, N, N-ditert-butylaniline, p-phenylenediamine on characteristics such as kinematic viscosity, lubricity, limiting temperature of filterability, mass fraction of actual resins, cetane number before and after accelerated aging by oxidation with oxygen. Agidol-1, an antioxidant widely used in industry, was used as a reference sample. Due to the limited solubility of the test aromatic amines in diesel fuel, a sedimentation stability test was performed. The analysis of the influence of the structure of aromatic amines (the number of amino groups, the substitution in the amino group, the length of the substituent chain with the amino group) on the quality indicators of diesel fuel with the additive was performed.

It has been established that the introduction of additives based on aromatic amines into diesel fuel favorably affects the lubricity of diesel fuel. The smallest spot wear diameter in the test was obtained for samples with the addition of p-phenylenediamine. It is established that aromatic amines significantly improve the oxidation resistance of a fuel. For N, N-ditertbutylanilin and p-phenylenediamine, the antioxidant effect is comparable with agidol-1. However, the introduction of additives does not affect the low-temperature properties of the samples obtained.

*Keywords: diesel fuel, additives, aromatic amines, lubricity, low-temperature characteristics, viscosity, oxidative stability.*

## REFERENCES

1. Production of petroleum products. / [Electronic resource] - web site: <https://minenergo.gov.ru/node/1213> (the date of appeal 04.15.2019)
2. V.P. Shkalikova, M.A. Mitin, "Effect of Organic Diesel Fuel Additive on Polycyclic Hydrogen Emissions", Bulletin of Peoples' Friendship University of Russia. Series: Engineering Research, Vol. 1, pp. 53-55, 2003.
3. A.P. Perekestov, A.A. Braiko, "Antiwear additives in diesel fuel and their development", ASTU Bulletin, 2 (43), 2018-221 (2008).
4. L.Sh. Mashmutova, Modern research and development, T. 2, Vol. 5 (22), pp. 373-378, 2018.
5. N.D. Zinina, A.L. Timashova, M.V. Pavlovskaya, D.F. Grishin, "Antiwear additive for diesel fuel with ultra low sulfur content, Petrochemistry, T. 54, Vol. 5, pp. 399-404, 2014.
6. E. M. Kuramshin, U. B. Imashev, "Composite additive for low-sulfur diesel fuels", Bashkir Chemical Journal, T. 19, Vol. 3, pp. 8-11, 2012.
7. S. Korcek, R.K. Jensen, M. Zinbo, J.L. Gerlock, Organic Free Radicals, 95-96, (1988)
8. R.M. Mortier, S.T. Orszulik, M.F. Fox, *Chemistry and technology of lubricants*, Berlin: Springer, 2010, 586 c
9. Ya.N. Karimullin, G.Yu. Klimentova, "Components of antiwear diesel fuel additives", Bulletin of Kazan Technological University, T.16, Vol. 23, pp. 176-178, 2013.
10. Mv Gileva, N.A. Kulakova, V.G. Ryabov, "Use of Depressant-Dispersant Additives in Arctic Diesel Fuel Production" Bulletin of the PNRPU, Vol. 4, pp. 147-160, 2015.

*F.A. Buryukin – associate professor SibFU.*

*L.S. Batalina – associate professor SibFU.*

*R.A. Vaganov – senior lecturer SibFU.*

*S.S. Kositcyna – senior lecturer SibFU, kositcyna\_ss@mail.ru.*