УДК 547.7

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.4.23

ПЕРОКСИДЫ В КАЧЕСТВЕ ЦЕТАНОПОВЫШАЮЩИХ ДОБАВОК**© Н. Н. Махмудиярова*, И. Р. Ишмухаметова, А. Г. Ибрагимов***Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН**Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.**Тел.: +7 (347) 231 27 50.***Email: natali-mnn@mail.ru*

В настоящее время во всем мире спрос увеличивается на дизельные топлива высокого качества в связи с ростом выпуска автомобилей с дизельными двигателями. Производство топлива высокого качества предполагает добавки цетаноповышающих присадок. Исследование проводило путем подбора пероксидных добавок с целью корректировки показателя «цетановое число» до требуемых параметров. Для исследования были выбраны органические пероксиды: дигидропероксициклогексан, пентаоксаспиро[5.7]тридекан, 10-(4-хлорфенил)-тетраокса-азаспиро[5.7]тридекан. Проведенные эксперименты показали эффективность применения органических пероксидов в различных концентрациях. Было подобрано оптимальное количество присадки, при добавлении которой цетановое число прямогонной дизельной фракции достигало требований ГОСТ.

Ключевые слова: катализ, пероксиды, цетаноповышающие присадки, цетановое число, дизельное топливо.

В настоящее время во всем мире спрос увеличивается на дизельные топлива высокого качества в связи с ростом выпуска автомобилей с дизельными двигателями. Производство топлива высокого качества предполагает добавки цетаноповышающих присадок [1–8]. Эффект цетаноповышающих присадок заключается в экономии топлива, уменьшении нагарообразования в камере сгорания и коксоотложения на распылителях форсунок, снижении дымности и токсичности выхлопа [9–14].

Введение в дизельное топливо цетаноповышающей присадки приводит к улучшению воспламеняемости топлива, обеспечивает полноту сгорания, уменьшая тем самым выбросы вредных веществ в атмосферу, облегчает запуск двигателя в зимних условиях [15]. В качестве цетаноповышающих присадок применяют алкилнитриты и в опытном масштабе органические алкилпероксиды (ди-трет-бутилпероксид) [16]. Алкилпероксиды имеют ряд неоспоримых преимуществ перед алкилнитритами, но в 2–3 раза дороже и поэтому широкого применения пока не находят [17].

Цетаноповышающие присадки действуют на начальных стадиях процесса горения за счет легкого распада их молекул. При распаде молекул, входящих в состав промоторов воспламенения нитратов или пероксидов по связям О-О и О-N с энергией активации около 150 кДж/моль, образуются свободные радикалы, которые инициируют воспламенение топлива. При добавке алкилнитратов повышение цетанового числа составляет 2–3 единицы на каждые 0.1% добавки и тем выше, чем выше цетановое число исходного топлива [18].

Исследование проводило путем подбора пероксидных добавок с целью корректировки показателя «цетановое число» до требуемых параметров. Для исследования были выбраны органические пе-

роксиды: дигидропероксициклогексан **1**, пентаоксаспиро[5.7]тридекан **2**, 10-(4-хлорфенил)-тетраокса-азаспиро[5.7]тридекан **3** (рис. 1) [19–20].

В качестве объекта исследования был выбран образец прямогонной дизельной фракции ОАО «Татнефть» НГДУ «Елховнефть» ЕНПУ с низким цетановым числом, который не удовлетворял требованиям ГОСТ Р52368. Для данной фракции были определены физико-химические и эксплуатационные показатели, входящие в ГОСТ, с целью выявления несоответствия требованиям. Основным показателем ЦЧ соответствует 45 пунктам. Эксперименты проводились при комнатной температуре на анализаторе качества нефтепродуктов SHATOX-300. Принцип работы прибора заключается в определении самовоспламеняемости топлива, которое основано на измерении удельного сопротивления и диэлектрической проницаемости. Проведенные эксперименты показали эффективность применения органических пероксидов в различных концентрациях. Было подобрано оптимальное количество присадки, при добавлении которой цетановое число прямогонной дизельной фракции достигало требований ГОСТ. Наибольшую эффективность показывает присадка в количестве 1.0% масс. дигидропероксициклогексана **1**, 0.9% масс. пентаоксаспиро[5.7]тридекана **2**, 1.0% масс. хлорфенил-тетраокса-10-азаспиро[5.7]тридекана **3**, которые увеличивают цетановое число прямогонной дизельной фракции до требуемого значения по ГОСТ (51 пункт), и, кроме того, проявляют стабильность при хранении в течение 4 недель. Сравнительная характеристика физико-химических и эксплуатационных показателей дизельного топлива с использованием присадок на основе пероксидов, исходные показатели дизельной фракции, значения по ГОСТ представлены в табл. 1.

Рис. 1. Органические пероксиды в качестве цетаноповышающих добавок.

Таблица

Сравнительная характеристика физико-химических показателей

Наименование показателя	Значение показателя				
	1	2	3	исходная дизельная фракция	ГОСТ Р 52368
1. Цетановое число	52.2	53.2	48	45.3	Не менее 51
2. Фракционный состав: 50% перегоняется при температуре, °C	273	275	270	266	Не выше 280
95% перегоняется при температуре, °C	342	344	340	339	Не выше 360
3. Кинематическая вязкость при 20 °C, мм ² /с (сСт)	3.294	3.254	3.294	3.462	2.00–4.50
4. Концентрация фактических смол, мг на 100 см ³ топлива	38.4	38.1	38.1	38.7	Не нормируется
5. Коксуемость, 10%-ного остатка, %	0.01	0.01	0.01	0.012	Не более 0.3
6. Плотность при 20 °C, кг/м ³	839	837	840	843	820–845
7. Цетановый индекс	53.15	55.15	49.15	49.33	Не менее 46.0
8. Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа при 60 °C, мкм, не более	455	458	453	410	460

Таким образом, исследованы вещества в различных концентрациях в смеси с прямогонной дизельной фракцией с целью улучшения цетанового числа. Подобран оптимальный состав и концентрация активных компонентов присадки, после чего было изучено ее влияние на другие физико-химические и эксплуатационные свойства топлива. Подобранный присадка в смеси с дизельной фракцией обладала достаточной стабильностью для практического применения в качестве товарного летнего дизельного топлива.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема №АААА-А19-119022290010-9).

ЛИТЕРАТУРА

1. Романцова С. В., Нагорнов С. А. Эфирная композиция для улучшения свойств дизельного топлива // Наука в центральной России. №2. 2013. С. 35.
2. Меньшикова Т. С., Халикова Д. А. Актуальность проблемы разработки цетаноповышающих присадок к дизельному топливу // Вестник Казанского техно-

- гич. ун-та Т. 14. №2. Мин-во обр-я и науки РФ, Казан. гос. ун-т. Казань: КГТУ. 2011. С. 110–112.
3. Курочкин И. М., Островиков В. В., Нагорнов С. А., Клейменов О. А., Прохоренков В. Д. Топливо, смазочные материалы и технические жидкости // Тамбовский гос. технич. ун-т. 2008. 21 с.
4. Ранд С. Дж. Анализ нефтепродуктов. Методы, их назначение и определение / пер. с англ. 8-го изд. / под ред. Е. А. Новикова, Л. Г. Нехамкиной. СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. 664 с.
5. Данилов А. М. Применение присадок в топливах. СПб.: Химиздат, 2010. 368 с.
6. Дытнерский Ю. И. Основные процессы и аппараты химической технологии: пособие по проектированию. 5-е изд., стереотип. М.: ООО ИД «Альянс», 2010. 496 с.
7. Николаев Е. А. Статические и динамические смесители для компаундирования нефтепродуктов // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. 2011. №3. С. 29–34.
8. Чаусов Ф. Ф. Отечественные и статические смесители для непрерывного смешивания жидкостей // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2009. №3. С. 11–14.
9. Пучков Н. Г. Дизельные топлива. Л.: Красный печатник, 1958. С. 194.
10. Wei-Qiang Han, Chun-De Yao. Research on high cetane and high octane number fuels and the mechanism for their common oxidation and auto-ignition // Fuel. V. 150. 2015. Pp. 29–40.

11. Туманян Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. М.: Техника, ООО «ТУМА ГРУПП», 2000. 336 с.
12. Башкатова С. Т. Присадки к дизельным топливам. М., Химия, 1994. 256 с.
13. Данилов А. М. Введение в химмотологию. М., Техника, ООО «ТУМА ГРУПП», 2003. 464 с.
14. Гришина И. Н. Физико-химические основы и закономерности синтеза, производства и применения присадок, улучшающих качество дизельных топлив. М., Нефть и газ, 2007. 230 с.
15. Овчинникова Т. Ф., Хвостенко Н. Н., Митусова Т. Н. Диспергаторы парафинов для дизельных топлив с депрессорными присадками Ж. «Нефтехимия и нефтепереработка», 1998. №6. С. 20–23.
16. Данилов А. М. Справочник. Применение присадок в топливах для автомобилей. М., Химия, 2000. 227 с.
17. Данилов А. М. Справочник. Применение присадок в топливах. М.: Мир, 2005. 288 с.
18. Данилов А. М. Отечественные присадки к современным дизельным топливам. Сб. трудов 5-го Междунар. форума «Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты», 2005. 182 с.
19. Makhmudiyarova N. N., Khatmullina G. M., Meshcheryakova E. S., Khalilov L. M., Ibragimov A. G., Dzhemilev U. M. Samarium(III) nitrate-catalyzed one-pot synthesis of 42-membered N,S,O-containing cyclophanes // Arkivoc. 2016. iii. Pp. 48–57.
20. Makhmudiyarova N. N., Khatmullina G. M., Rakhimov R. Sh., Meshcheryakova E. S., Ibragimov A. G., Dzhemilev U. M. The first example of catalytic synthesis of N-aryl-substituted Tetraoxazaspiroalkanes // Tetrahedron. 2016. V. 72. Pp. 3277–3281.

Поступила в редакцию 31.08.2021 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.4.23

PEROXIDES AS CETANE IMPROVING ADDITIVES

© N. N. Makhmudiyarova*, I. R. Ishmukhametova, A. G. Ibragimov

*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of RAS
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.**Phone: +7 (347) 231 27 50.***Email: natali-mnn@mail.ru*

Currently, worldwide demand for high quality diesel fuels is improving due to the increase in the production of diesel vehicles. The production of high quality fuels presupposes the addition of cetane improving additives. The effect of cetane improving additives saves fuel, reduces carbon formation in the combustion chamber and coke deposition on injector nozzles, lowers smoke and exhaust toxicity. The study was carried out by selecting peroxide additives in order to adjust the "cetane number" indicator to the required parameters. The following organic peroxides were selected for the study: dihydroperoxycyclohexane, pentaaxaspiro[5.7]tridecane, 10-(4-chlorophenyl)-tetraoxa-azaspiro[5.7]tridecane. The substances were studied in various concentrations in a mixture with straight-run diesel fraction in order to improve the cetane number. The experiments carried out have shown the effectiveness of the use of organic peroxides in various concentrations. The optimal amount of the additive was selected, with the addition of which the cetane number of the straight-run diesel fraction reached the requirements of GOST. The selected additive in the mixture with the diesel fraction had sufficient stability for practical use as a commercial summer diesel fuel. A comparative characterization of the physicochemical and performance indicators of diesel fuel with the use of peroxide-based additives was carried out.

Keywords: catalysis, peroxides, cetane improving additives, cetane number, diesel fuel.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Romantsova S. V., Nagornov S. A. *Nauka v tsentral'noi Rossii*. No. 2. 2013. Pp. 35.
2. Men'shikova T. S., Khalikova D. A. *Vestnik Kazanskogo tekhnologich. un-ta* 2011. T. 14. No. 2. Pp. 110–112.
3. Kurochkin I. M., Ostrovikov V. V., Nagornov S. A., Kleimenov O. A., Prokhorenkov V. D. *Tambovskii gos. tekhnich. un-t*. 2008.
4. Rand S. J. *Analiz nefteproduktov. Metody, ikh naznachenie i opredelenie* [Significance of tests for petroleum products] / per. s angl. 8-go izd., Ed. E. A. Novikova, L. G. Nekhamkinoi. Spb.: TsOP «Professiya», 2012.
5. Danilov A. M. *Primenenie prisadok v toplivakh* [The use of additives in fuels]. Saint Petersburg: Khimizdat, 2010.
6. Dytnerskii Yu. I. *Osnovnye protsessy i apparaty khimicheskoi tekhnologii: posobie po proektirovaniyu* [The main processes and devices of chemical technology: design guide]. 5-e izd., stereotip. Moscow: OOO ID «Al'yans», 2010.
7. Nikolaev E. A. *Oborudovanie i tekhnologii dlya neftegazovogo kompleksa*. 2011. No. 3. Pp. 29–34.
8. Chausov F. F. *Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie*. 2009. No. 3. Pp. 11–14.
9. Puchkov N. G. *Dizel'nye topliva* [Diesel fuels]. Leningrad: Krasnyi pechatnik, 1958. Pp. 194.
10. Wei-Qiang Han, Chun-De Yao. *Fuel*. Vol. 150. 2015. Pp. 29–40.
11. Tumanyan B. P. *Nauchnye i prikladnye aspekty teorii neftyanykh dispersnykh system* [Scientific and applied aspects of the theory of oil dispersed systems]. Moscow: Tekhnika, OOO «TUMA GRUPP», 2000.
12. Bashkatova S. T. *Prisadki k dizel'nym toplivam* [Diesel fuel additives]. M., Khimiya, 1994.
13. Danilov A. M. *Vvedenie v khimotologiyu* [Introduction to chemotology]. M., Tekhnika, OOO «TUMA GRUPP», 2003.
14. Grishina I. N. *Fiziko-khimicheskie osnovy i zakonomernosti sinteza, proizvodstva i primeneniya prisadok, uluchshayushchikh kachestvo dizel'nykh topliv* [Physicochemical foundations and patterns of synthesis, production and use of additives that improve the quality of diesel fuels]. M., Neft' i gaz, 2007.
15. Ovchinnikova T. F., Khvostenko N. N., Mitsova T. N. *Neftekhimiya i neftepererabotka*. 1998. No. 6. Pp. 20–23.
16. Danilov A. M. *Spravochnik. Primenenie prisadok v toplivakh dlya avtomobilei* [The use of additives in fuels for cars]. M., Khimiya, 2000.
17. Danilov A. M. *Spravochnik. Primenenie prisadok v toplivakh* [Handbook. The use of additives in fuels]. Moscow: Mir, 2005.
18. Danilov A. M. *Otechestvennye prisadki k sovremennym dizel'nym toplivam. Sb. trudov 5-go Mezhdunar. foruma «Toplivno-energeticheskii kompleks Rossii: regional'nye aspekty»*, 2005.
19. Makhmudiyarova N. N., Khatmullina G. M. *Arkivoc*. 2016. iii. Pp. 48–57.
20. Makhmudiyarova N. N., Khatmullina G. M., Rakhimov R. Sh. *Tetrahedron*. 2016. Vol. 72. Pp. 3277–3281.

Received 31.08.2021.