



УДК 665.6

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИСАДОК К ДИЗЕЛЬНОМУ ТОПЛИВУ ИЗ ПРОМЫШЛЕННО ДОСТУПНОГО СЫРЬЯ И ПОБОЧНОЙ ПРОДУКЦИИ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

OBTAINING ADDITIVES FOR DIESEL FUEL FROM COMMERCIALLY AVAILABLE RAW MATERIALS AND BY-PRODUCTS OF PETROCHEMICAL INDUSTRIES

Швалев Егор Евгеньевич

аспирант кафедры химической технологии,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет
Egor_shvalev@mail.ru

Дьячкова Светлана Георгиевна

доктор химических наук, профессор,
заведующая кафедрой ХТ,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет
Dyachkova@istu.edu

Кузора Игорь Евгеньевич

кандидат технических наук, преподаватель кафедры ХТТ,
Ангарский государственный технический университет

Аннотация. В статье тезисно изложены основные этапы проведенного исследования по поиску альтернативного сырья для производства присадок, их получению и применению.

Ключевые слова: нитроэфиры, алифатические спирты, кубовый остаток бутиловых спиртов, КОБС.

Shvalev Egor Evgenevich

Post-graduate Student Department of
Chemical Technology,
Irkutsk National Research
Technical University
Egor_shvalev@mail.ru

Dyachkova Svetlana Georgievna

D.Sc., Professor, Head of the Department of
Chemical Technology,
Irkutsk National Research
Technical University
Dyachkova@istu.edu

Kuzora Igor Evgenevich

Ph.D., Teacher on department of
Chemical Technology of fuels,
Angarsk State Technical University

Annotation. The article outlines the main stages of the research conducted on the search for alternative raw materials for the additives production, their production and use.

Keywords: Nitric esters, aliphatic alcohols, bottoms of butyl alcohols.

Активная работа в области получения нитропроизводных алифатических спиртов проводилась в 1930-х – 1950-х годах и была связана, в основном, с разработкой компонентов ракетных топлив. Впоследствии эти разработки легли в основу производства цетанповышающих присадок (ЦПП) к дизельным топливам. Однако, несмотря на длительный срок проведения исследований, результаты носят разрозненный характер, они узко специализированы, а в качестве цетанповышающих присадок из широкого ассортимента алкилнитратов в промышленных масштабах нашли применение лишь несколько соединений (изопропилнитрат, циклогексилнитрат, амилнитраты).

В настоящее время мировая потребность в ЦПП более чем на 95 % обеспечена 2-этилгексилнитратом, получаемым из 2-этилгексанола, при этом в РФ большая доля применяемых ЦПП закупается за рубежом [1, 2], что может быть отчасти связано с недостатком сырья – 2-этилгексанола – на отечественном рынке. В то же время, в РФ в значительно большем объеме производятся другие алифатические спирты, в частности бутиловые. На производстве бутиловых спиртов также образуется крупнотоннажный побочный продукт – кубовый остаток бутиловых спиртов (КОБС), содержащий 2-этилгексанол, который может быть успешно применен для производства ЦПП [3, 4]. Поэтому разработка новых подходов и способов получения эффективных цетанповышающих присадок к моторному топливу на базе бутиловых спиртов и побочных продуктов их производства актуальна.

В ходе исследований были получены следующие данные, представляющие научную новизну и практическую значимость:

1. Уточнен компонентный состав КОБС методом ГХ-МС (газовая хроматография – масс-спектрометрия) с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000» с колонкой CR-5 30 м × 0,32 × 0,25 мкм с пламенно-ионизационным детектором. Ранее, свыше 35 % масс. КОБСа квалифицировалось как неидентифицированные вещества, в результате проведенного исследования идентифицировано более 85 % масс. веществ, входящих в состав КОБСа [5]. На текущий момент работа в этом направлении еще не завершена и компонентный состав КОБСа уточняется.

2. Произведено моделирование процесса ректификации КОБС в программе PetroSim 4.1. Установлено, что на существующем оборудовании установки ректификации бутиловых спиртов (находя-



щемся в резерве), можно выделить фракцию с содержанием 2-этилгексанола до 73 %, подходящую для производства ЦПП.

Также для получения указанной фракции применена лабораторная установка фирмы V/R INSTRUMENT CORPORATION 36-100, имеющая в составе:

- Сборник 8 фракций объемом по 100 мл каждая.
- Вакуумную систему с автоматическим регулированием
- Дистилляционную колонну со спиралеобразной вращающейся насадкой длиной 900 мм, выполненной из тефлона. Максимальное значение теоретических тарелок – 85 с возможностью работы под вакуумом 0,1 МПа и регулируемым расходом орошения от 0 : 1 до 999 : 1.

3. Изучены два образца цетаноповышающей присадки, полученных в АО «АНХК» из КОБСа в 2004 году. Образцы хранились в закрытой стеклянной таре при комнатной температуре без доступа света в течение 11 лет. Цвет образцов существенно отличается. Образец № 1 имеет желтый цвет (1,5 ед. ЦНТ), образец № 2 – коричневый (4,5 ед. ЦНТ). Образцом сравнения являлась промышленная присадка отечественного производства, содержащая в качестве основного компонента 2-этилгексилнитрат (условия хранения аналогичны, срок хранения 6 месяцев). В результате проведенных исследований установлено, что присадка на основе 2-этилгексилнитрата, разработанная специалистами АО «АНХК», достаточно стабильный продукт, химотологические свойства которого в течение длительного времени изменяются незначительно при условии соблюдения технологии производства [6].

4. Проведен синтез нитроэфиров R-ONO₂ (где R = C₄H₉ – C₁₀H₂₁ нормального и изостроения) в количестве 20–100 см³ методом нитрования смесью серной и азотной кислот (табл. 1), проанализированы основные физико-химические свойства полученных веществ. опыты по синтезу отдельных нитроэфиров проведены неоднократно для получения большего количества продукта для последующего его изучения [7].

5. Исследовано влияние на цетановое число (ЦЧ) дизельных топлив по ГОСТ Р 52709-2007. опыты проводились с использованием различного базового дизельного топлива (ДТ) с начальным ЦЧ от 44 до 50. Все полученные нитроэфиры вводились в ДТ в концентрации 0,1 %, 0,2 %, 0,5 % масс., каждый опыт проведен не менее 2-х раз, полученные результаты усреднены (табл. 1)

Таблица 1 – Прирост ЦЧ при введении алкилнитратов в ДТ

Концентрация присадки в ДТ, % масс.	Прирост ЦЧ при введении алкилнитратов:										
	Н-бутилнитрат	Изобутилнитрат	Смесь бутилнитратов (70 % – норм., 30 % – изо)	Н-амилнитрат	Изоамилнитрат	Н-гексилнитрат	изо-гексилнитрат	Н-гептилнитрат	2-этил-гексилнитрат	Н-нонилнитрат	Н-децилнитрат
0,1	2,0	1,4	3,5	3,8	3,3	3,2	0,9	0,8	4,3	3,6	1,0
0,2	3,5	2,2	4,2	6,0	5,4	4,5	1,4	2,8	5,5	3,9	3,7
0,5	5,5	3,8	5,3	7,5	7,0	5,2	2,6	4,5	8,0	5,9	6,9

Наибольшей эффективностью, согласно полученным данным, обладает традиционный 2-этилгексилнитрат, а также амилнитраты. Однако, исходя из доступности сырья, можно отнести к разряду перспективных присадок бутилнитраты. Также замечено, что при малой концентрации, одной из наиболее эффективных присадок является продукт нитрования смеси бутиловых спиртов.

6. Для оценки воздействия бутилнитрата на ключевые показатели ДТ, было проведено исследование образца ДТ (ДТ-Л-К5) с заведомо завышенной концентрацией присадки (0,4 % масс.) по ГОСТ 32511-2013, при этом все показатели ДТ находились в пределах нормы [8].

7. Из тяжелой фракции КОБС (190 °С – КК) получена присадка, обладающая комплексным действием (повышение цетанового числа при одновременном улучшении смазывающих свойств). До настоящего времени для получения присадок применялись фракции КОБС НК-190 °С, а тяжелая фракция КОБС, представляющая собой сложную смесь высококипящих соединений, как перспективное сырье не рассматривалась, в связи с малоизученным составом и сложностью в проведении нитрования.

На основании вышеизложенного, можно сделать вывод, что в РФ имеется альтернативное промышленно доступное сырье для получения присадок к дизельному топливу. Впоследствии, в ходе проводимых исследований, применение фракций КОБСа будет расширено – прорабатывается вопрос использования КОБСа в качестве компонентов и сырья для получения присадок к маслам и бензинам.

**Литература:**

1. Митусова Т.Н. Цетаноповышающие присадки и их хранение // НПиНХ. – 2014. – № 9. – С. 43–46.
2. Данилов А.М. О задачах по созданию отечественного ассортимента присадок к дизельным топливам / А.М. Данилов, В.П. Паронькин, А.А. Меркин // Мир нефтепродуктов. – 2008. – № 2. – с. 20–22.
3. Цетанповышающая присадка и способ ее получения // Патент РФ RU 2235118, 2004 / Порублева Т.П., Заказов А.Н., Гусаров С.В., Кузора И.Е., [и др.].
4. Присадка для повышения цетанового числа дизельного топлива и способ ее получения // Патент РФ RU 2525552, 2013 / Минибаева Л.К., Усманов Р.Р., Баулин О.А. [и др.].
5. Швалев Е.Е., Дубровский Д.А., Галимуллин Р.Р. // Вестник АНГТУ. – 2015. – № 9. – С. 14–16.
6. Изменение химмотоло-гических свойств цетанповышающей присадки в процессе хранения / Е.Е. Швалев [и др.] // Вестник казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 15. – С. 106–110.
7. Международный юбилейный конгресс, посвященный 60-летию Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН «Фаворский-2017»: сборник тезисов докладов международной научной конференции. – Иркутск : Изд-во ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН, 2017. – С. 63.
8. Получение бутилнитратов и их применение в качестве цетанповышающих присадок / Е.Е. Швалев [и др.] // Мир нефтепродуктов. – 2017. – № 10. – С. 19–25.

References:

1. Mitusova T.N. Cetane-increasing additives and their storage // Refining and petrochemistry. – 2014. – № 9. – P. 43–46.
2. Danilov A.M. About the tasks of creating a domestic assortment of additives to diesel fuels / A.M. Danilov, V.P. Paronkin, A.A. Merkin // The World of Oil Products. – 2008. – № 2. – P. 20–22.
3. Cetane-increasing additive and the method of its production // Patent RU 2235118, 2004 / Porubleva T.P., Zakazov A.N., Gusarov S.V., Kuzora I.E., [and others].
4. Additive for increasing the cetane number of diesel fuel and the method for its production. Patent RU 2525552, 2013 / Minibaeva L.K., Usmanov R.R., Baulin O.A. [and others].
5. Shvalev E.E., Dubrovsky D.A., Galimullin R.R. // Vestnik ANSTU. – 2015. – № 9. – P. 14–16.
6. Change in the hematological properties of cetane-increasing additive during storage / E.E. Shvalev [etc.] // Bulletin of the Kazan Technological University. – 2016. – V. 19. – № 15. – P. 106–110.
7. International Jubilee Congress, dedicated to the 60th anniversary of the Irkutsk Institute of Chemistry A.E. Favorsky SB RAS «Favorsky-2017»: abstracts of the international scientific conference. – Irkutsk : Publishing House of IrCh name of A.E. Favorsky SB RAS, 2017. – P. 63.
8. Production of butylnitrates and their use as cetane-increasing additives / E.E. Shvalev [etc.] // The World of Oil Products. – 2017. – № 10. – P. 19–25.