

УДК 665.73.038

РАЗВИТИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ПРИСАДОК К ТОПЛИВАМ (ОБЗОР)

© 2015 г. А. М. Данилов

ОАО “Всероссийский НИИ по нефтепереработке”, Москва

E-mail: dafi_pris@mail.ru

Поступила в редакцию 19.08.2014 г.

Представлено состояние разработки наиболее важных присадок к топливам, обусловленное современными техническими и экологическими требованиями. Рассмотрены принципиальные технические решения, вытекающие из механизма действия присадок разных типов. Сформулированы задачи, которые встают перед исследователями в обозримой перспективе.

Ключевые слова: малосернистое дизельное топливо, присадки к топливу, стабильность топлив, низкотемпературные свойства, антистатические присадки, поглотители сероводорода, импортозамещение.

DOI: 10.7868/S0028242115030028

Многолетними усилиями разработчиков в мире создано более 50 типов присадок к топливам [1]. Некоторые из них, например, противотуманные, появились лишь благодаря фантазии своих создателей и оказались быстро забыты. Другие, напротив, приобрели стратегическое значение, поскольку стали необходимыми для выработки топлив, отвечающих современным нормам. Актуальность присадок со временем менялась в зависимости от требований техники, а в настоящее время — и экологических требований, устанавливаемых волевым порядком.

Сегодня на первый план вышли присадки, необходимые для выработки ультрамалосернистых дизельных топлив, моющие присадки для автомобильных бензинов, предназначенных для двигателей с распределенным впрыском бензина на клапаны или непосредственным впрыском бензина в камеру сгорания, промоторы воспламенения. Проблемы возникли и с углублением нефтепереработки, в результате чего нестабильные фракции деструктивных процессов во все большей степени вовлекаются в дистиллятные топлива, а остатки — в топочные мазуты. Присадки, позволяющие решить эти проблемы, рассматриваются в данном обзоре. При этом из огромного массива литературы, особенно, патентной, нами выбраны только те источники, которые представляют интерес для анализа ситуации. Многочисленные варианты, предназначенные для механического расширения ассортимента присадок или преследующие сугубо утилитарные цели, мы не рассматриваем.

Предварительно определимся, что считать присадкой к топливу. В англоязычной литературе к присадкам (additives) относятся все добавки не-

фтяного происхождения, вовлекаемые в углеводородные топлива: и присадки с концентрацией в тысячные доли процента, и метил-*трет*-бутиловый эфир, доля которого в автомобильном бензине может достигать 15 об. %. Это представляется не вполне корректным. В русской литературе встречается деление по концентрациям: тысячные, сотые и десятые доли процента — присадка; проценты — добавка, большие концентрации — компонент. Такое определение наглядно и легко понятно, но для серьезного анализа не годится, поскольку не имеет физического смысла. По нашему мнению, присадкой может называться химическое соединение или композиция химических соединений, которые в небольших концентрациях (тысячные и сотые, реже — десятые доли процента) оказывают существенное воздействие на физико-химические и эксплуатационные свойства нефтепродукта через определенный механизм. Примером могут служить депрессорные присадки. Являясь сами по себе твердыми или мазеобразными полимерами с высокой температурой плавления, они снижают температуры застывания и фильтруемости топлив, влияя на процесс кристаллообразования парафинов. Компоненты же просто привносят с собой необходимые свойства. Например, метил-*трет*-бутиловый эфир, характеризуясь октановым числом (ОЧ) 115, увеличивает ОЧ смеси с бензином по правилу аддитивности¹.

¹ Впрочем, об аддитивности можно говорить лишь условно. На самом деле при смешении компонентов разной природы в топливе наблюдаются эффекты синергизма или антагонизма, но для нас это сейчас несущественно.

Таким образом, знание механизма действия при разработке новых присадок приобретает принципиальное значение. Однако на практике теория не всегда помогает найти новое техническое решение. Часто ведущая роль принадлежит простому скринингу. Так складывалось, что разработки присадок к топливам следовали за разработками присадок к маслам, опыт которых внимательно изучался, но не мог быть использован в полной мере. В отличие от масла топливо сгорает, и это накладывает особые требования к добавляемому в него присадкам. От них ожидается эффективность в малых концентрациях, при сгорании они не должны образовывать продуктов, токсичных для окружающей среды и катализаторов дожига отработавших газов, не должны способствовать образованию отложений на деталях двигателя и топливной аппаратуры и т.д.

Присадки для выработки малосернистых и ультрамалосернистых дизельных топлив

После организации производства малосернистых и ультрамалосернистых (с содержанием серы соответственно не более 50 и 10 ppm) дизельных топлив потребители столкнулись с проблемами, вызванными глубокой гидроочисткой, приводящей к удалению из топлив серы, частично азота и ароматических углеводородов. Нативные гетероатомные соединения придавали топливам необходимые смазочные свойства, достаточно высокую антиокислительную стабильность, препятствовали накоплению статического электричества. Эти потери было необходимо возместить. Оптимальным оказалось применение присадок. Принципиальные технические решения к этому времени были хорошо известны.

Противоизносные присадки предотвращают износ насосов высокого давления и впускных клапанов в дизельных и реактивных двигателях, работающих в режиме граничного трения. Образующаяся при трении ювенильная поверхность обладает огромной свободной энергией. Если ее не компенсировать, она приведет к повышенному износу трущегося материала. Компенсацию осуществляют, создавая на поверхности трибологическую пленку — результат трибохимических превращений компонентов смазывающей среды и растворенного в ней кислорода [2]. Так как при трении пленка постоянно срывается, ее необходимо быстро восстанавливать. Важна и прочность пленки, зависящая от того, какие компоненты участвуют в механохимических реакциях на ювенильной поверхности. Присадки как раз и предназначены для быстрого образования прочной трибологической пленки. При этом требуется, чтобы они хорошо растворялись в топливах, но характеризовались высокой скоростью адсорбции на поверхности и были достаточно реакционноспособны,

не взаимодействуя при этом с компонентами топлива. Первыми присадками, удовлетворяющими таким противоречивым требованиям, были нафтенновые кислоты, выделяемые из нефтей нафтенного основания. В СССР присадка на основе нафтенновых кислот бакинских нефтей получила название “К”. Но ресурсы нафтенновых кислот ограничены. Поэтому был организован обширный поиск. Основным методом при этом являлись и являются до сих пор непосредственные испытания на машинах трения. Предпринималась попытка связать противоизносные свойства присадок со скоростью их адсорбции (определяемой методом контактной разности потенциалов) [3], но это отражало только одну из сторон сложного процесса и практического значения не получило.

Эмпирическим путем было установлено, что оптимальным альтернативным сырьем являются жирные кислоты, выделяемые из талловых масел [4]. Это недорогие и достаточно эффективные продукты, но с одним недостатком — они медленно реагируют с материалом стальных емкостей с образованием на их поверхностях мылообразного налета. Он не портит присадку и не вредит топливу, но все же нежелателен. Поэтому были исследованы производные кислот: эфиры и амиды и было установлено, что они также достаточно эффективны. В результате была разработана присадка на основе моноолеата глицерина, которая, по литературным данным, даже более эффективна, чем кислоты таллового масла [5].

Хорошими противоизносными свойствами характеризуются и другие карбоновые кислоты, например, алкилсалициловые [6]. В последние годы интерес представляют добавки растительных масел [7] и продуктов их частичного гидролиза или алкоголиза [8]. В целом же область поиска присадок этого типа представлена на рис. 1.

Антистатические присадки используют, в основном, при перекачках электризующихся светлых топлив. Принцип их действия заключается в увеличении электропроводности топлив путем добавления в них растворимых солей металлов. При их диссоциации образуются катионы хрома, являющиеся носителями электрического заряда. В этом отношении хромовые соли карбоновых кислот оказались настолько уникальны, что Технический регламент, устанавливающий требования к топливам и запрещающий вводить в них какие либо металлы, для антистатических присадок делает исключение [9]. Уникальное действие солей хрома объясняется особенностями их строения. Если бы мы имели молекулу соли в “классическом” виде, то в неполярном углеводороде она бы практически не диссоциировала и на проводимость топлива не влияла. Но, было выяснено [10], что молекула хромовой соли достаточно сложна и состоит из двух разноименно заряженных фраг-

ментов, участвующих в эстафетной передаче электрона.

Более глубокие исследования показали, что очень важным является коллоидно-химическое состояние присадки. Она должна эффективно снижать межфазное натяжение. В этом случае подвижность катионов хрома, а следовательно и электропроводность топлива, резко возрастают [11]. Требуемое коллоидно-химическое состояние обеспечивается добавками полимеров. Например, отличные результаты были получены в случае сополимера винилпиридина с полиметилметакрилатом. Все эти наблюдения легли в основу разработки российской присадки Сигбол, соответствующей лучшим мировым аналогам.

Проблема разработки собственной антистатической присадки для реактивных топлив в стране была поставлена в 1973 г. В мире в это время использовалась единственная присадка ASA-3 компании Shell на основе хромовых комплексов карбоновых кислот с добавкой алкилсульфосукцината кальция. Похожая присадка АСП-1 имелась и в России. Она представляла собой хромовую соль СЖК фракции $C_{17}-C_{20}$ и предназначалась для углеводородных рабочих жидкостей. В топливах же она оказалась непригодна, поскольку в рекомендуемой концентрации 0.003% ухудшала его термическую стабильность. Задача была решена созданием композиции, основными компонентами которой были хромовые соли карбоновых кислот и сополимер алкилметакрилата с 2-метил-5-винилпиридином, между которыми, по утверждению разработчиков [12], наблюдался синергизм.

Применение антистатических присадок не только повышает безопасность обращения с топливами, но и позволяет извлечь некоторую выгоду. Дело в том, что из-за электризации скорость перекачки ограничивают. В присутствии присадок она может быть увеличена в несколько раз (рис. 2), что очень существенно при заправке са-

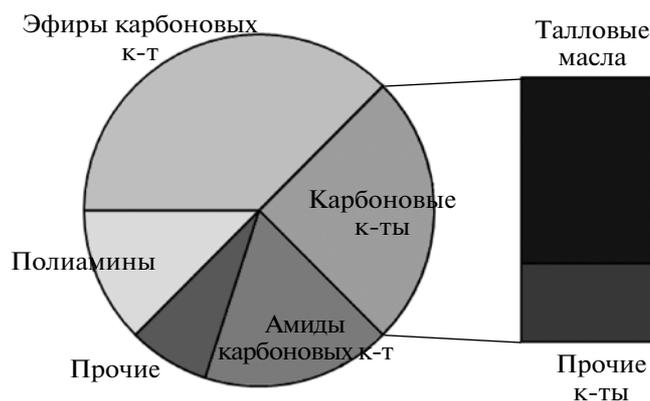


Рис. 1. Основные типы соединений, используемые в качестве активных компонентов противоизносных присадок к топливам (по результатам анализа мировых патентов за последние 20 лет).

молетов и, особенно, при наливке топлива в танкер, простой которого оборачиваются большими убытками.

Промоторы воспламенения. Для работы современных двигателей необходимо, чтобы цетановое число (ЦЧ) топлива было не ниже 51, а в ближайшей перспективе 55 ед. Прямогонные дизельные фракции обычно характеризуются достаточно высокой воспламеняемостью. Их ЦЧ в отдельных случаях достигают 53–54 ед. Но положение постепенно меняется с увеличением глубины переработки нефти и повышением в топливах концентрации низкоцетановых газойлей деструктивных процессов.

Принцип разработки промоторов воспламенения заключается в подборе соединений, инициирующих реакции радикально-цепного окисления углеводородов. В потенциале таких инициаторов много, все они характеризуются малой энергией термолитической диссоциации связей с образо-

Энергия разрыва связей в некоторых молекулах

Соединение	Формула	Связь	Ориентировочная энергия разрыва связи, кДж/моль
Олефины	$R-CH=CH_2$	$C=C$	615
Ароматические углеводороды	$Ar-H$	$C-H$	420
Парафиновые углеводороды	$R-R$	$C-C$	310
Нитроалканы	RNO_2	$C-N$	230
Алкилнитраты	$RONO_2$	$O-N$	150
Пероксиды	$R-O-O-R$	$O-O$	140

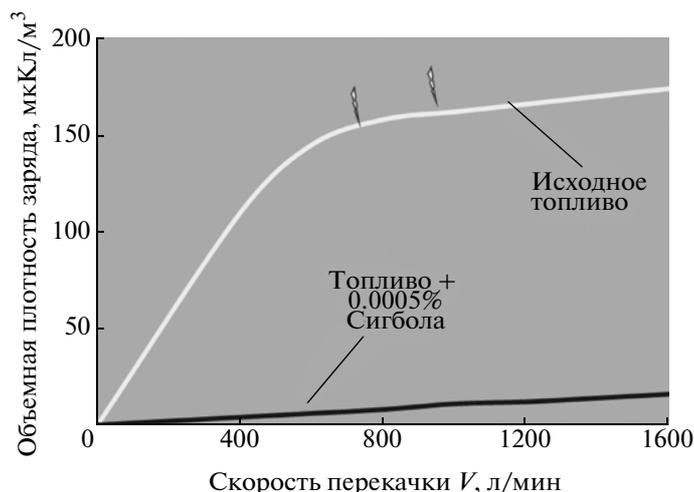


Рис. 2. Влияние Сигбола на электризацию топлива при его перекачке.

ванием активных радикалов. Ориентировочные значения энергии разрыва некоторых связей в органических молекулах приведены в таблице. Два типа соединений, располагающихся в нижних строчках таблицы, имеют практическое значение: алкилнитраты и пероксиды.

У алкилнитратов, как присадок к топливу, много недостатков. Их взаимодействие с растворенной в топливе водой не только приводит к образованию коррозионно-агрессивной азотной кислоты, но и снижает концентрацию присадки в топливе. Это является причиной описанной в литературе [13] медленной потери эффективности промотора воспламенения при хранении содержащих их топлив. В дизельном топливе в обычных условиях растворяется 0.02–0.03% воды. Рабочая концентрация 2-этилгексилнитрата колеблется в пределах 0.05–0.10 мас. %. Несложный расчет показывает, что молярное соотношение вода : этилгексилнитрат составляет около (3–4) : 1, кроме того, вода в топливо постепенно поступает из окружающей среды в процессе дыхания резервуаров. Таким образом, имеющейся в топливе воды вполне достаточно для полного гидролиза алкилнитрата.

Отмечаются и другие недостатки алкилнитратов: взрывоопасность, влияние на смолообразование в топливе, токсичность. Все это стимулировало поиски альтернативных вариантов, которые идут двумя путями: разработкой композиций с минимальным количеством алкилнитратов и заменой алкилнитратов на алкилпероксиды. Например, показано, что разбавление алкилнитрата фракцией жидких нормальных парафинов в два и

более раз позволяет сохранить промотирующие свойства присадки на уровне чистого алкилнитрата [14–16].

Досконально был исследован доступный и сравнительно безопасный ди-*трет*-бутилпероксид [17]. Было установлено, что по эффективности он близок к 2-этилгексилнитрату. Но его высокая цена является препятствием на пути практического использования. Тем не менее, преимущества диалкилпероксидов перед алкилнитратами (меньшая токсичность, отсутствие коррозионной агрессивности, устойчивость к действию влаги и др.) делают их перспективным продуктом. Во всяком случае, в связи с ограничением содержания азота в дизельном топливе CARB (Калифорнийская комиссия по воздушным ресурсам) предусматривает постепенный переход на выпуск дизельных топлив с пероксидами [18].

Присадки, повышающие термоокислительную стабильность. Строительство и пуск установок каталитического крекинга типа Г-43/107 было большим шагом вперед в углублении переработки нефти. Но при этом пришлось столкнуться с комплексной проблемой стабильности дизельных фракций крекинга, не сводящейся только к радикально-цепному окислению углеводородов. Дело в том, что сырье для этих установок — вакуумный газойль — подвергался предварительной гидроочистке, а продукты крекинга — нет. Поэтому в их составе было много непредельных углеводородов, в частности, сопряженных диенов, и гетероатомных соединений. Их присутствие в товарных топливах приводило к повышенному осадко- и смолообразованию в двигателе и ухудшению качества при хранении. Было ясно, что протекающие процессы сложны и не сводятся к хорошо изученному радикально-цепному окислению. Несколько лет упорных исследований позволили выявить комплекс превращений, ответственных за старение топлива. Помимо хорошо изученного радикально-цепного окисления и связанных с ним реакций альдольной и сложноэфирной конденсации, были отмечены окислительная конденсация ароматических и гетероциклических соединений, уплотнение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), протекающее по схемам диенового синтеза (ПАУ могут рассматриваться как псевдодиены), коллоиднохимические превращения продуктов конденсации. Многие из процессов уплотнения ускорялись в присутствии кислотных продуктов окисления, выступавших в качестве катализаторов (схема) [19].



Схема. Упрощенная схема образования смол и осадка в топливах и действие стабилизаторов (выделены курсивом). Комплекс превращений, ответственных за старение топлива.

После того, как схема протекающих процессов была установлена, были созданы композиции, содержащие ингибитор радикально-цепного окисления типа экранированного фенола, деактиватор металлов, третичный амин, нейтрализующий кислотные катализаторы уплотнения (например, диметилтоктадециламин) и диспергирующие агенты [20]. Фирма BASF освоила производство серии таких присадок под торговой маркой Kegeron. В России была создана аналогичная присадка ВЭМС. Дальнейшие работы временно прекратились. Было решено, что гидроочистка решает проблему проще и эффективней. Но отдельные технические решения, найденные в процессе этого исследования, оказались востребованы при разработках дизельных топлив Евро 3 и более высоких категорий и в настоящее время внимательно изучаются [21].

Активные исследования в этой области позволили выявить ряд интересных моментов, касающихся роли отдельных компонентов топлив и присадок в обеспечении их стабильности. Было, например, показано, что смолисто-асфальтеновые вещества, переходящие в топлива из нефтей, в концентрации 0.04–0.16 мас. %, являются антиоксидантами для топлив [22]. Была выявлена положительная роль поверхностно-активных веществ [23], а также соединений, содержащих в молекуле азот с неподеленной парой электронов [24] в окислительной стабилизации парафинов.

Присадки для улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив

Депрессорные присадки. Стандартные дизельные топлива зимних и арктических сортов с пониженным концом кипения вырабатываются на российских НПЗ в ограниченном количестве. Во-первых, не все заводы, особенно, вырабатывающие реактивные топлива, имеют топливный баланс, позволяющий вырабатывать такие топлива, во-вторых, их выработка не особенно выгодна, т.к. выходы топлив с пониженным концом кипения сравнительно малы. Паллиативным решением являются депрессорные присадки. Правильно подобранные образцы в концентрации 0.02–0.05 мас. % могут снизить температуры застывания и предельной фильтруемости топлив на 20–30°C.

Относительно механизма действия присадок этого типа есть две гипотезы. Согласно одной из них молекулы депрессора сорбируются на поверхности кристаллов парафинов и препятствуют налипанию новых молекул парафина. Согласно другой – они встраиваются в кристалл и меняют его форму, что также тормозит рост кристаллов и их слипание друг с другом. Не исключено, что в зависимости от строения депрессора преобладает тот или иной путь, возможны также смешанные варианты. Несмотря на принципиальную разницу, оба механизма имеют много общего. Во-первых, и в том, и в другом случае необходимо, чтобы

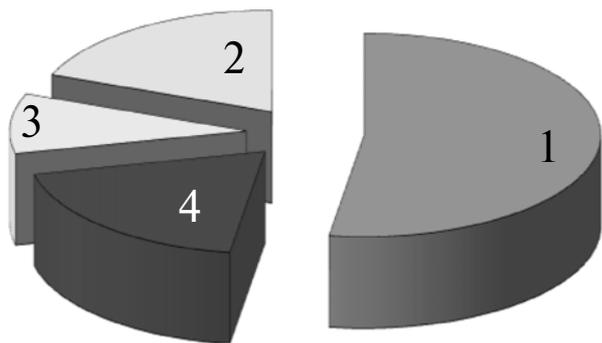


Рис. 3. Основные типы соединений, используемые в качестве активных компонентов депрессорных присадок к топливам (по результатам анализа мировых патентов за последние 20 лет): 1 – ЭВА-сополимеры; 2 – деструктаты этиленпропиленовых каучуков; 3 – алкилакрилаты; 4 – прочие соединения.

в объеме топлива началось кристаллообразование. Это визуально проявляется в виде появления муты и, кстати, объясняет, почему депрессорные присадки не влияют на показатель “помутнение топлива”. Во-вторых, в обоих случаях требуется, чтобы размеры и конфигурация молекул присадки соответствовали геометрии кристаллов парафинов. Учитывая размеры кристаллов, речь может идти о макромолекулах полимеров. Надо иметь в виду и то, что каждое топливо по ряду признаков (групповому углеводородному составу, размерам молекул парафинов, их концентрации в топливе и т.д.) индивидуально. Таким образом, на практике должен существовать обширный ассортимент присадок, характеризующихся различными молекулярно-массовыми и геометрическими характеристиками и оптимальным образом подходящих к индивидуальным свойствам конкретного топлива. Например, для депрессоров на основе сополимеров этилена с винилацетатом было установлено [25], что оптимальное содержание звеньев винилацетата в присадке: к дизельным топливам – 35–41%, к мазутам – 30–36%. Оптимальная молекулярная масса: для дизельных топлив: среднечисловая – 2500–5000, среднемолекулярная – 5000–10000; для мазутов соответственно 10000 и 20000.

Можно выделить три основных типа соединений, на базе которых выполнены основные разработки депрессоров: сополимеры этилена с винилацетатом (ЭВА), полиметилалкилакрилаты (ПМА) и сополимеры олефинов (рис. 3). Присадки на основе ЭВА-сополимеров наиболее распространены, т.к. они универсальны: подходят ко всем топливам и влияют на все показатели низкотемпературных свойств. Их недостатком является сложность технологии, требующей высоких давлений: от 10 до 100 МПа. Технология ПМА-присадок в этом отношении удобней, однако они

снижают только температуру застывания топлива и не влияют на их низкотемпературную фильтруемость. Попытки их модификации прививкой мономеров другой природы, например, винилацетатом, впечатляющих результатов не дали [26]. Поэтому в дизельных топливах они не используются. Весьма хороши полимеры и сополимеры олефинов. Но провести полимеризацию олефина так, чтобы с удовлетворительным выходом получить полимер с требуемой (1–3 тыс. а.е.м.) молекулярной массой и достаточно узким молекулярно-массовым распределением не удастся. Поэтому поступают от обратного: сначала получают высокомолекулярный полимер, затем его подвергают термодеструкции. При тщательном соблюдении условий синтеза можно получить эффективную присадку.

Патентов в этой области немало [27–28], но присадки этого типа экономически невыгодны.

Нельзя обойти вниманием и активные поиски депрессоров принципиально новых типов. Во многих работах, например, исследуется возможность использования эфиров пиромеллитового ангидрида [29].

Сравнительное изучение депрессорного действия присадок на основе ЭВА и ПМА-сополимеров [30] позволило сделать выводы о механизме действия присадок того и другого типов. Для этого исследовалось распределение депрессоров между твердой и жидкой фазами расслоившегося топлива. Образцы топлива с присадками выдерживали при минусовых температурах, отфильтровывали кристаллы и методом ИК-спектроскопии определяли соотношение парафина и депрессора в кристалле. Установлено, что полиалкилакрилатная присадка полностью уходит в твердую фазу с первыми кристаллами парафинов. Что же касается этиленвинилацетатной присадки, она расходовалась постепенно. Из этого был сделан вывод о том, что полиалкилакрилатные присадки работают по адсорбционному механизму, а этиленвинилацетатные встраиваются в растущий кристалл парафина.

Во всех случаях основное условие эффективности действия депрессора заключается в его способности выделяться из раствора в топливе одновременно с парафином в интервале между температурами помутнения и застывания. Это ограничивает размеры кристаллов в начальной стадии их роста. Чем ближе температуры выделения парафина и депрессора, тем он эффективней. Вторым определяющим фактором для присадок является молекулярно-массовое распределение алкильных групп боковых ответвлений в молекуле полимера (а не основной цепи макромолекулы), так как алкильные группы обращены к кристаллу и взаимодействуют с ним. Исходя из этого, важным является длина бокового алкила. При длине 9–10 атомов С

взаимодействие с кристаллом недостаточно, а при длине более 9–12 становится возможным упорядочение полимера за счет ассоциации боковых цепей. Более длинные радикалы препятствуют плотной упаковке молекул. Таким образом, предлагаются два пути “подгонки” депрессора к данному топливу: — уменьшение сродства депрессора к топливу за счет введения в его молекулу полярных групп (винилацетата, малеинов, стиролов и т.д.) или более коротких алкильных заместителей; — увеличение сродства депрессора к топливу путем, например, увеличения длины бокового алкила [31].

Такие требования, а также синтетические возможности, которые представляет химия полимеров, делают число потенциальных депрессоров практически неограниченным. Дать полную сводку работ в этой области невозможно, да и не представляется обязательным. Приведем лишь некоторые характерные примеры.

ЭВА- и ПМА-сополимеры модифицируют прививкой полярных мономеров, например эфиров фумаровой кислоты, акриламида [32], малеинового ангидрида [33, 34], или сополимеризацией с ним [35]. Иногда в мономер вводят азотсодержащие группы [36]. Принципиальную важность имеет подбор растворителя. Дело в том, что эффективность полимерных депрессоров зависит не только от уже упоминавшихся факторов, но и от конформации их макромолекул в растворе. Например, отмечено [37], что наибольший эффект ЭВА-присадки проявляют в высокоароматизированных средах, например, содержащих легкий газойль каталитического крекинга. В топливах с повышенным содержанием парафинов депрессоры оказываются менее эффективны. Можно предположить, что в ароматизированных растворах макромолекулы полимера вытянуты в длину, а в парафин-содержащих — находятся в виде глобул. Впрочем, можно выдвинуть и альтернативное предположение о том, что в парафинистых средах сказывается эффект клетки, препятствующий доступу депрессора к поверхности кристалла парафина. Так или иначе, это привело к выводу о необходимости подбора растворителя и разработки ряда композиций присадок с учетом наблюдаемого явления [38].

Диспергаторы парафинов. Депрессорные присадки эффективно улучшали низкотемпературную прокачиваемость и фильтруемость дизельных топлив, но не решали проблемы их холодного хранения. Они не предотвращали образования кристаллов парафинов, а только препятствовали их росту. В результате кристаллы парафинов медленно оседали на дно, и через некоторое время в топливе с присадкой образовывалось два подвижных слоя: нижний, обогащенный осевшими парафинами и верхний, прозрачный, содержащий их в малой степени. Теплофизические характеристики слоев были различными, и требовалось устранить

этот недостаток. Решение нашлось в использовании эффекта броуновского движения. Для этого размер кристалла парафина, диспергированного в углеводороде, не должен превышать 5 мкм.

О новом поколении присадок к дизельному топливу, обладающих диспергирующим действием, фирма Exxon Chem заявила в 1989 г. [39]. Состав присадки и, тем более, принцип ее действия, не раскрывался. Тем не менее, исходя из последующих публикаций, можно было предположить, что он заключается в образовании на поверхности кристаллов одноименно заряженного электростатического слоя, обеспечивающего их взаимное отталкивание. В качестве таких соединений могут быть использованы четвертичные аммониевые соли, присадки, увеличивающие электропроводность углеводородов, и другие подобные соединения, которые получили название диспергаторов парафинов. Подтверждение принципа действия диспергаторов получено методом электронной микроскопии [40]. Было показано, что при вводе депрессора их размеры уменьшаются с 60 до 10 мкм, а при вводе диспергатора парафинов — до 1 мкм. Рентгеноскопией установлено, что меняется и форма кристаллов — с ромбической на гексагональную.

В настоящее время в дизельные топлива добавляются исключительно композиции депрессоров с диспергаторами. Подбирая состав композиции, приходится учитывать возможные эффекты антагонизма между ними [41], но такие случаи довольно редки.

Моющие присадки к автомобильным бензинам

История моющих присадок хорошо отражает развитие проблемы в соответствии с изменяющимися требованиями техники [42]. Первые трудности возникли в 1950-е гг. в связи с разработкой двигателей с системой принудительной вентиляции картера (повторной подачи картерных газов, представлявших собой смесь продуктов неполного сгорания топлива с воздухом, обратно через карбюратор в двигатель). Однако начались неприятности. Принудительная вентиляция сократила на 20% эмиссию несгоревших углеводородов, но поставила работу карбюратора в трудные условия. Осмоление его заслонки приводило к перерасходу топлива, повышенной токсичности выхлопа, в некоторых случаях автомобиль останавливался. Через 10–15 тыс. км пробега требовалась чистка карбюратора. Выход нашлся в применении моющих присадок, первые из которых были синтезированы фирмой Shevron еще в 1954 г. С этой целью было проверено множество поверхностно-активных соединений, но оптимальными по ряду соображений оказались так называемые аминокамиды, получаемые взаимодействием длинноце-

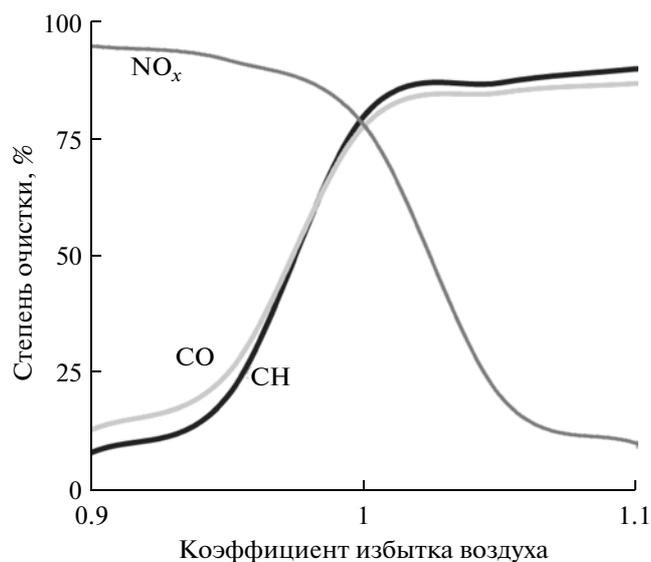


Рис. 4. Влияние коэффициента избытка воздуха на степень превращения продуктов сгорания в каталитическом нейтрализаторе тройного действия: CO — оксид углерода, CH — углеводороды, NO_x — оксиды азота.

почечных (C₁₇—C₂₀) карбоновых кислот с полиалкиленполиаминами.

Во второй половине 20 в. заявил о себе новый фактор: охрана окружающей среды, в связи с чем на автомобилях стали устанавливаться каталитические нейтрализаторы отработавших газов. Они должны были обеспечивать протекание двух противоположных процессов: окисление оксида углерода и углеводородов и восстановление оксидов азота. Какой тип реакций преобладает, зависит от катализатора и состава смеси: бедные смеси, с коэффициентом избытка воздуха $\alpha > 1$, представляют собой окислительную среду, богатые, с $\alpha < 1$ — восстановительную. Было установлено, что оптимального эффекта можно добиться, если α будет очень близко к единице (рис. 4).

Такую тонкую регулировку карбюратор, будучи аналоговым устройством, обеспечить не мог. Но создание электронных систем регулировки коэффициента избытка воздуха не заставило себя ждать. Карбюратор был исключен из схемы топливоподготовки, а бензин стали подавать прямо во впускной трубопровод непосредственно в зону впускных клапанов через специальные форсунки. Теперь уже форсунки и впускные клапаны стали нуждаться в моющих присадках. Они располагались в непосредственной близости к камере сгорания, и температура в их зоне достигала не 100°C, как в карбюраторе, а 180—400°C. Более того, через форсунки в цилиндр поступало не чистое топливо, а смешанное с отработавшими газами. Однако нестабильные продукты сгорания топлива стали причиной образования массивных,

толщиной до 2 мм, губчатых отложений на клапанах. Традиционные моющие присадки оказались непригодны, т.к. сами разлагались при высоких температурах. Все же эффективные присадки были найдены. Это так называемые очистители впускных клапанов, которые в больших объемах используются сейчас за рубежом и находят применение в нашей стране. Но и тут сначала не обошлось без проблем.

Активными компонентами новых присадок были полимеры на основе изобутилена с аминогруппами в макромолекуле (“полибутенамины”). По многим сообщениям, эффективная молекулярная масса полимера должна составлять не менее 600 а.е.м. Такие продукты представляли собой вязкие липкие вещества, которые в товарных присадках находились в виде растворов в легких углеводородных фракциях. При вводе в бензин растворитель смешивался с топливом, а липкая масса отлагалась на направляющих клапанов, препятствуя их движению. Не сразу, но простое решение было найдено. В присадку добавили обычное смазочное масло на нефтяной, лучше синтетической — основе. Это масло выполняло роль смазки. В литературе оно получило название “масло-носитель” (carrier fluid).

Кроме полибутенаминов в качестве активного компонента широко применяются так называемые полиэфирамины. В общем случае это полиэфиры различного строения, содержащие в боковых или основных цепях первичные или вторичные атомы азота [43].

Присадки для двигателей с непосредственным впрыском содержат полибутенамины и полиэфирамины (или их композиции), отличающиеся от ранее применявшихся более узким молекулярно-массовым распределением. В качестве носителей используются только синтетические масла. Такие присадки эффективны до 400°C.

Общий недостаток моющих присадок обоих типов — то, что они, снижая отложения на впускных клапанах, несколько увеличивают количество отложений в камере сгорания. Этот также объясняется недостаточной термостабильностью присадок в условиях высоких температур. Если на тьюльпанах впускных клапанов развивается температура в 180—410°C, то в камере сгорания — 240—600°C [44]. Поиски более термостабильных присадок ведутся среди соединений разных типов, но наибольшее внимание исследователей занимают производные сукцинимидов и основания Манниха. Исследования показывают, что обе группы соединений имеют хорошую перспективу. При этом очень важны их характеристики и строение молекул. Установлено [45], что эффективная молекулярная масса алкенилсукцинимидов должна быть не менее 1000 а.е.м. Важную роль играет и амин, используемый при синтезе сукцинимида.

Например, продукты, полученные с использованием этилендиамина или тетраэтиленпентамина, показали высокую моющую эффективность, а с использованием диэтилентриамин, напротив, способствовали увеличению отложений [46]. Эти наблюдения очень важны для разработчиков присадок, которые заинтересованы в адекватной интерпретации экспериментальных результатов. Не менее важен и другой фактор. Оказывается, зависимость между моющими свойствами присадки и ее концентрацией в топливе не линейна. Выход за границы оптимальной зоны может привести к увеличению отложений на топливной аппаратуре или увеличению эмиссии твердых частиц [47].

Что касается оснований Манниха, то предлагаются продукты, полученные на основе полиалкиленфенолов с использованием различных альдегидов и аминных составляющих [48].

Поглотители активной серы

В настоящее время содержание сероводорода и летучих меркаптанов (C_1-C_2) в мазутах по органолептическим соображениям ограничивается на уровне 10 ppm в расчете на H_2S . Это может быть обеспечено, в частности, при помощи присадок-поглотителей активной серы. Такие присадки в качестве основных действующих компонентов содержат соединения одного из двух типов: реагирующих с соединениями серы с образованием лабильных комплексов (алканоламины) или вступающих с ними в реакцию с образованием новых прочных соединений [49].

Присадки на основе алканоламинов фактически являются маскирующими. Они легко разлагаются при нагревании с выделением исходных агентов, вследствие чего в настоящее время большого интереса не представляют. Наиболее интересны присадки образующие с сероводородом прочно связанные соединения. К таким, например, относятся формальдегид, образующий циклический триметилентрисульфид и производные *симм*-триазинов, которые при взаимодействии с сероводородом образуют прочные легко растворимые в углеводородах соединения путем замещения серой одного или двух атомов азота в триазиновом кольце с выделением соответствующего амина. Так как формальдегид токсичен, практическое значение имеют только *симм*-триазины, на основе которых создан обширный ассортимент присадок этого типа. Обычно кроме основного компонента, такие присадки содержат каталитическую добавку, ускоряющую реакции замещения.

Отечественные достижения

До 1990-х гг. отечественная топливная промышленность полностью обеспечивала себя всеми необходимыми присадками. Затем ситуация

поменялась. После перемен в политической и хозяйственной жизни страны на российский рынок вышли иностранные фирмы, постепенно чуть ли не целиком заполнившие эту нишу. Причиной этому были новые требования к топливам, требовавшие новых присадок, которых в отечественном ассортименте не было. Российские разработчики не были готовы предложить необходимые технические решения. Поэтому при производстве дизельных топлив категорий Евро с 1990 г. использовались исключительно импортные присадки. Такая ситуация представляла серьезную угрозу технической независимости страны. Поэтому, начиная с 2003 г. были организованы разработки отечественных присадок, принесшие свои плоды. Не вдаваясь в исторический аспект, дадим краткую информацию о нынешнем состоянии дел в этой области.

Противоизносные присадки. В 2013 г. в Россию было завезено 8.2 тыс. т присадок этого назначения. В ближайшие годы потребность в них вырастет вдвое. Заводы НК «Роснефть» вырабатывают две присадки: *Байкат* [50] (Ангарский завод катализаторов и органического синтеза) и *Комплексал Эко-Д* [51] (Новокуйбышевский завод масел и присадок) – обе на основе жирных кислот таловых масел. И та и другая получили одобрение независимой германской лаборатории APL, члена DG-MK (Германского общества нефтяных и угольных исследований и технологий). Суммарный объем выработки присадок в 2013 г. составил около 1.65 тыс. т, и российский сегмент этого рынка постепенно расширяется. В принципе он может быть полностью закрыт отечественным продуктом.

Антистатические присадки. Отсутствие сырья для производства присадки Сигбол стало причиной закупки по импорту зарубежных присадок Stadis-450 и Dissolvan. В настоящее время проводятся отечественные разработки аналога присадки Сигбол [52], призванные заменить импорт.

Промоторы воспламенения. Техническая возможность производства алкилнитратов есть на ряде заводов России. В настоящее время промышленное значение имеет один продукт – 2-этилгексилнитрат, вырабатываемый и в России и за рубежом. Согласно статистическим данным известно, что в 2012 г. НПЗ страны использовали 5.5 тыс. т присадок, закупленных по импорту и 3.8 т присадок отечественного производства. Для 2–3 лет конкуренции это неплохая динамика. Суммарные производственные мощности заводов (основные: завод им. Я.М. Свердлова в Дзержинске и Бийский олеумный завод) позволяют покрыть всю потребность в промоторах воспламенения. Одновременно ведутся поиски новых технических решений, позволяющих снизить себестоимость присадок этого типа. Например, вместо индивидуального 2-этилгексанола для нитрования предлагается

брать отход гидроформирования, содержащий до 60% 2-этилгексанола [53].

Депрессорно-диспергирующие присадки. Потребность НПЗ в них оценивается в 1.2 тыс. т/год. Некоторое количество закупается малыми предприятиями, пытающимися из топлив летних сортов изготовить зимнее. В связи с рассмотренными выше технологическими сложностями в России на Ангарском заводе катализаторов и органического синтеза удалось организовать только опытное производство этих присадок по оригинальной технологии ВНИИ НП. Расширение производства пока находится под вопросом.

Разработки диспергаторов парафинов ведутся в нескольких лабораториях. ООО «Пластнефтехим» разрабатывает присадку на основе продукта взаимодействия алкенилэтарного ангидрида с диэтаноломином [54], ЗАО «Квалитет» – на основе продукта алкилирования полиалкилполиаминов алкил-(C₁₂–C₁₈)-акрилатами [55].

Поглотители сероводорода. Разработан опытный образец присадки Каскад-ПСВ на основе симм-триазина [56], успешно прошедший испытания на ряде НПЗ. Но конкуренции с импортными продуктами они пока не выдерживают.

Перспективные направления

Моющие присадки нового поколения к автомобильным бензинам. Выше мы рассматривали моющие присадки, вводимые в бензин, предназначенный для двигателей с распределенным впрыском бензина на клапаны. Но было сделано дальнейшие усовершенствования в подаче топлива, еще немного приблизившие тепловой цикл двигателя к идеальному циклу Карно. Отмеренные порции топлива стали подавать непосредственно в цилиндр. Это поставило работу топливной аппаратуры в особенно жесткие условия. Вообще температурный режим в различных узлах бензинового двигателя может быть представлен следующим образом [44]: – заслонка карбюратора – до 100°C; – топливный инжектор – 60–150°C; – впускной клапан – 180–410°C; – камера сгорания – 240–600°C; – выпускной клапан – 330–600°C.

Стало необходимо решать проблему отложений в камере сгорания. Собственно говоря, приходится иметь дело не с отложениями, удаляемыми типичными моющими присадками, но с нагаром. Поэтому и присадки требуются моюще-антинагарного действия. Вероятно, в этом случае могут быть полезны композиции моющих присадок, дисперсантов и катализаторов горения. В качестве последних часто предлагаются органические нитропроизводные (нитраты и нитриты) [57], топливоразстворимые соединения металлов и даже сами металлы в виде наноразмерных частиц [58], В композицию присадки могут вовлекаться и моди-

фикаторы нагара (кислородсодержащие соединения), делающие нагар легко удаляемым с поверхности камеры сгорания [59]. Несмотря на заявления отдельных фирм о создании присадок этого типа, можно констатировать, что эффективных технических решений пока не предложено. Плохо также изучены природа нагаров и отложений, механизм их образования.

Моющие присадки к дизельным топливам. В новых дизельных двигателях устанавливается так называемая система впрыска Common-rail (такие двигатели иногда называют рамповыми). Суть ее в том, что топливо подается в общий трубопровод, рампу, где находится под постоянным давлением. Форсунки управляются компьютером. Топливо в камеру сгорания впрыскивается двумя порциями: малой, обеспечивающей повышение температуры, и основной. Вследствие этого давление в камере сгорания нарастает более плавно. Система Common-rail позволяет сэкономить до 20% топлива. Однако топливо в рамповом двигателе находится под давлением 100–2500 бар в отличие от традиционного двигателя (100–400 бар). Такие жесткие условия приводят к закоксовыванию форсунок. Исследования показывают, что наиболее вероятный путь решения проблемы – использование моющих присадок. Но известные присадки помогают мало, т.к. не выдерживают очень жестких условий, в которых работает топливная система современного дизеля. Вероятно, и в этом случае требуются присадки, сочетающие моющее действие с антинагарным, как описано выше.

Стабилизаторы остаточных топлив. Углубление переработки нефти приводит к появлению большого количества крекинг-остатков. При их вовлечении в котельные топлива в смеси с «прямогонными» мазутами проявляется фазовая несовместимость. Это приводит к ухудшению сгорания топлива и образованию отложений и осадков в резервуарах. Диспергирующие присадки, разработанные ранее (ВНИИ НП-102, ВНИИ НП-200), в таких случаях оказываются неэффективны [60]. Создание новых присадок, вероятно, должно базироваться на иных теоретических основах, нежели те, что использовались при разработке присадок традиционного ассортимента.

Антикоррозионные присадки для топлив с оксигенатами. Введение в топливо кислородсодержащих соединений, даже таких, на первый взгляд, безобидных, как метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), ускоряет электрохимическую коррозию черных металлов, контактирующих с топливом. Несколько лет назад случаи протечки подземных резервуаров стали поводом для сельскохозяйственного лобби США развернуть кампанию против использования МТБЭ в пользу этанола, поэтому в ряде стран были организованы разра-

ботки антикоррозионных (противоржавейных) присадок. В результате некоторые западные компании предлагают свои эффективные продукты. Что касается состава присадок, то он разнообразен. В общем случае это ПАВ различного строения. Отмечаются, например, хорошие свойства амидов кислот C_{24} – C_{26} , содержащих в молекуле ароматическое кольцо [61], высокомолекулярных алкенилянтарной кислоты и ее ангидрида [62], но все варианты по эффективности уступают западным образцам. При этом следует отметить, что методы оценки антикоррозионной эффективности присадок к нефтяным топливам в данном случае непригодны, так как не воспроизводят достаточно жестких условий [63].

Изучение совместимости присадок. В современных топливах одновременно может находиться две и более присадок. Например, в автобензинах: антиоксидант, антидетонатор и моющая присадка; в дизельных топливах: противоизносная присадка, депрессорно-диспергирующая и промотор воспламенения. Появляется проблема совместимости присадок между собой. Ее надо рассматривать с двух сторон: физическая совместимость (когда композиция присадок в топливе расслаивается по истечении некоторого времени) и функциональная (когда присадки полностью или частично теряют свою эффективность в присутствии друг друга).

Проблема пока недостаточно изучена. Однако можно сделать некоторые предварительные выводы. Присадки, принцип работы которых предусматривает адсорбцию на поверхности с образованием защитной пленки (противоизносные, противоржавейные), несовместимы с присадками, конкурирующими с ними за поверхность, хотя и необязательно на ней работающими (алкилнитраты, депрессоры, детергенты и др.). В таком случае для достижения требуемого эффекта приходится увеличивать концентрацию присадок, что нежелательно. Присадки, работающие в растворе (антиоксиданты, катализаторы горения), как правило, совместимы с большинством других присадок. В отдельных случаях наблюдается синергизм. Синергизм может наблюдаться и между присадками и некоторыми компонентами топлив. Хорошо известно, например, что антидетонационное действие монометиланилина усиливается в присутствии оксигенатов.

Расширение ассортимента. Несмотря на то, что по ряду присадок есть разработки, соответствующие современному мировому уровню, вопрос нельзя считать окончательно решенным. Основной причиной является недостаток или отсутствие сырья. Это требует либо восстановления сырьевой базы, либо разработки аналогов присадок на альтернативном сырье. Недостаток, например, ощущается в жирных кислотах талловых масел, из которых изготавливаются противоиз-

носные присадки. Мощностей по ректификации талловых масел не хватает. Альтернативой могут быть нафтеновые кислоты, но их производство также надо заново осваивать. Отсутствует производство 2-винил-5-метилпиридина, необходимого для выработки антистатической присадки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилов А.М. Применение присадок в топливах. СПб.: Химиздат. 2010. 368 с.
2. Санин П.И. Химические аспекты граничной смазки // Трение и износ. 1980. Т. 1. 31. С. 45.
3. Кисленко А.С., Крылов И.Ф., Соколова Г.И. и др. // Химия и технол. топлив и масел. 1986. № 6. С. 16.
4. Бернасconi К., Жермано Л., Лопи Ж.-М., Мальдонадо П. Заявка России 99107667/04. 2001.
5. Hu Jianho, Du Zexue, Li Changxiu, Min Enze // Fuel. 2005. V. 84. № 12–13. P. 1601.
6. Котова Н.С., Емельянов В.Е., Тимофеева Г.В. // Материалы Международ. науч.-практич. конф. “Нефтегазопереработка-2014”. Уфа. 23 апреля 2014 г. С. 56.
7. Miños M., Moreno F., Morea J., Terradillos J. // J. Renew Energy. 2011. V. 36. № 11. P. 2918.
8. Хайрудинов И.Р., Ахметзянов Е.Г., Файзрахманов И.С., Капустин В.М. // Материалы VI Международн. конф. “Глубокая переработка нефтяных дисперсных систем”. М. 16 дек. 2011. М.: Техника. ТУМА-ГРУПП, 2011. С. 114.
9. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011 “О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту”.
10. Шимонаев Г.С., Рожков И.В., Калинин Л.Л., Пенчул А.Ф., Белоусов Пивторак Р.М.А.И. // Химия и технол. топлив и масел. 1981. № 4. С. 37.
11. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Генкина Л.Ф., Пивторак Р.М. Антистатические присадки к реактивным топливам // Препринт № 5. СО АН СССР, Томский филиал. Томск: 1983, 26 с.
12. Крылов И.Ф. Автореферат дис. ... д.т.н. М.: ГАНГ, 1992. 44 с.
13. Саблина З.А., Гуреев А.А. Присадки к моторным топливам. М.: Химия, 1977. 258 с.
14. Новацкий Г.Н., Водолажский С.В., Соколов Б.Г. // Мир нефтепродуктов. 2006. № 6. С. 9.
15. Новацкий Г.Н., Водолажский С.В., Соколов Б.Г., Сомов В.Е., Залищевской Г.Д., Шадрин А.В. Пат. РФ № 2309975. 2007.
16. Новацкий Г.Н., Гильченко Н.Д., Соколов Б.Г., Водолажский С.В. Присадка для повышения цетанового числа дизельного топлива // Пат. РФ № 2451718. 2012.
17. Nandi M.K., Jakobs D.C. // SAE Technical Paper Series. № 952 368. 1995. P. 14.
18. Russel T.J., Batt R.J., Mulqueen S.M. // 3rd Int. Colloquim “Fuel-2000”. Ostfildern, Jan. 17–18, 2001. Technische Akademie Esslingen. S. 333.
19. Данилов А.М. // Нефтехимия. 1992. Т. 32. № 4. С. 374.
20. Данилов А.М., Ратькова М.Ю., Митусова Т.Н., Перезжигина И.Я., Сенкина А.М., Голубева И.А., Вишнякова Т.П., Пантух Б.И. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1992. № 5. С. 10.

21. Митусова Т.Н., Калинина М.В., Лобашова М.М., Капитонов И.В., Недайборщ А.С. // Мир нефтепродуктов. 2014. № 6. С. 15.
22. Большаков Г.Ф., Сидоренко А.А. // Нефтехимия. 1988. Т. 28. № 2. С. 264.
23. Сирота Т.В., Касаикина О.Т. // Нефтехимия. 1994. Т. 34. № 5. С. 467.
24. Билалов С.Б., Мовсум-Задэ М.М., Гасанова Е.Т., Гасан-Задэ Л.Г., Мехдиева С.А. // Нефтехимия. 1992. Т. 32. № 3. С. 255.
25. Тертерян Р.А., Иванов В.И., Филиппов А.А., Лифшиц С.Д. // Нефтехимия. 1983. Т. 23. № 2. С. 272.
26. Lu Qing-jie, Wu Yue, Liu Bin, Li Wei // Appl. Chem. Ind. 2008. V. 37. № 2. P. 195.
27. Проняев В.Н., Дуняшкина Е.В., Блохин В.И. // Химия и технол. топлив и масел. 2002. № 6. С. 14.
28. Саранди Е.К., Мартиросян А.Г., Мусаев К.М., Башкатова С.Т., Кабанова Е.Н. // Нефтегазовые технологии. 2005. № 4. С. 90.
29. An Xiu-lin, Lin Shu-feng, Li Qing-zhong // J. Nat. Sci. Heilongjiang Univ. 2005. V. 22. № 4. P. 44.
30. Мухторов Н.Ш., Карпов С.А., Горячев Ю.В. // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2014. № 1. С. 31.
31. Мухторов Н.Ш., Колокольников А.С., Чугунов М.А. // Мир нефтепродуктов. 2013. № 9. С. 30.
32. Lü Jun // Petrochem. Technol. and Appl. 2005. V. 23. № 5. P. 358.
33. Li Gao-ming, Ni Guang-di // Appl. Chem. Ind. 2011. V. 40. № 11. P. 1964.
34. Hongxi Zh., Chengxi X., Zhaohwi Ch. // Petrol Proc. and Petrochem. 2004. V. 35. № 9. P. 61.
35. Liao K.J., Zhai Y. // Pet. Sci. Technol. 1998. V. 16. № 5/6. P. 639.
36. Li Gao-ming, Ni Guang-di // Appl. Chem. Ind. 2011. V. 40. № 11. P. 1964.
37. Кондрашева Н.К. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 5. С. 384 // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 5. P. 341.
38. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. М.: Химия, 1990. 237 с.
39. Riekeard D.J., Ramsden A.W., Tompson N.D. // Automot. Eng. 1989. V. 97. № 4. P. 33.
40. Enhancing the gold flow behavior of diesel fuels // SAE Spec. publ. SP-1302. 1997. P. 139.
41. Лебедев С.Р., Макаров А.А., Лунёва В.В. // Труды 25 Гос НИИ МО РФ, вып. 51. М.: 25 Гос НИИ МО РФ, 1998. С. 105.
42. Данилов А.М. Краткая история присадок к топливам. М.: Спутник+, 2013. 22 с.
43. Никитина Е.А., Емельянов В.Е., Бакалейник А.М., Манаенков В.М. // 6-ой Международный форум "Топливо-энергетический комплекс России". СПб. 11–13 апреля 2006 г. Сб. мат-лов. С. 150.
44. Никитина Е.А., Павлов Д.С. // Мир нефтепродуктов. 2010. № 1. С. 3.
45. Силин М.А., Иванова Л.В., Буров Е.А., Кошелев В.И., Бордубасова Е.Г. // Нефтехимия. 2012. Т. 52 № 4. С. 304 // Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 4. P. 221.
46. Alemán-Wásquez L.O., Villagómez-Ibarra J.R. // Fuel. 2001. V. 80. № 7. P. 965.
47. Туровский Ф.В. // V Международная научно-практическая конференция "Новые топлива с присадками". СПб. 20–23 мая 2008. Сб. трудов. СПб.: АПРИС, 2008. С. 23.
48. Котова Н.С., Емельянов В.Е., Тимофеева Г.В. // Матлы Международ. науч.-практич. конф. "Нефтегазо-переработка-2014". Уфа. 23 апреля 2014 г. С. 52.
49. Sharpe R., O'Brien T. // VI Международная научно-практич. конф. Новые горючие и смазочные материалы с присадками. 28 сент.–1 окт. 2010. Сб. трудов конф. С. 58.
50. Данилов А.М., Резниченко И.Д., Безгина А.М., Бочаров А.П., Окнина Н.Г., Левина Л.А., Волчатов Л.Г., Лёвушкина Л.В. // Пат. РФ № 2401861. 2010.
51. Баженов В.П., Данилов А.М., Ермолаев М.В., Ковалёв В.А., Митусова Т.Н., Финеллонова М.В., Чурзин А.Н. // Патент РФ № 2 289612. 2006.
52. Бушуева Е.М., Шапкина Л.Н., Безгина А.М. // Пат. РФ № 2263707. 2004.
53. Порублева Т.П., Заказов А.Н., Гусаров С.В., Кузора И.Е., Томин В.П., Емишев А.И. // Пат. РФ № 2 235 118. 2004.
54. Андрюхова Н.П., Ермолаев М.В., Ковалев В.А., Финеллонова М.В. // Мир нефтепродуктов. 2010. № 1. С. 16.
55. Мухторов Н.Ш. Автореферат дис. ... канд. технич. наук. М.: ВНИИ НП, 2009. 25 с.
56. Андрюхова Н.П., Ермолаев М.В., Ковалев В.А., Финеллонова М.В. // VI Международная научно-практич. конф. Новые горючие и смазочные материалы с присадками. 28 сент.–1 окт. 2010 г. Сб. трудов конф. С. 84.
57. Suzuki K., Yuge K., Uchikawa K., Kakugava K. // J. Jap. Petr. Inst. 2005. V. 48. № 4. P. 229.
58. Yang Changjiang, Chen Guoxu, Liao Zijun, Hu Wan Frai // Petrol Process and Petrochem. 2010. V. 41. № 7. P. 73.
59. Данилов А.М., Окнина Н.Г. // II Междунар. конф. "Новые топлива с присадками". С.-Петербург, 18–21 июня 2002 г. Сб. трудов. СПб.: АПРИС, 2002. С. 171.
60. Митусова Т.Н., Пугач И.А., Зубович В.С., Бобкова М.В. // Наука и технол. углеводородов. 2003. № 1. С. 43.
61. Клокова И.В., Емельянов В.Е., Климова Т.А., Белусова К.А., Котов С.В., Тимофеева Г.В., Котова Н.С., Наумкин П.В. // VII Международная научно-практич. конф. "Новые горючесмазочные материалы с присадками". СПб. 18–20 сентября 2012 г. Сборник трудов. СПб.: МАПИ, 2012. С. 76.
62. Филалко В.М. Автореферат дис. ... канд. технич. наук. М.: ВНИИ НП, 2009. 24 с.
63. Клокова И.В., Климова Т.А., Емельянов В.Е., Крылов И.Ф. // Химия и технол. топлив и масел. 2005. № 4. С. 49.