

УДК 665.73.038+665.753.4

ДЕПРЕССОРНЫЕ, ПРОТИВОИЗНОСНЫЕ И АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРИСАДКИ К ГИДРООЧИЩЕННЫМ ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВАМ С НИЗКИМ И УЛЬТРАНИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЫ (ОБЗОР)

© 2017 г. Д. Ф. Гришин

“Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского”, Нижний Новгород, Россия

E-mail: grishin@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 17.02.2017 г.

Проанализированы литературные данные о влиянии серы и ее соединений на экологические параметры и эксплуатационные свойства дизельных топлив. Рассмотрены основные характеристики депрессорных, противоизносных и антиокислительных присадок к современным гидроочищенным дизельным топливам (ДТ) с низким и ультранизким содержанием серы. Особое внимание уделено присадкам на основе синтетических и природных высокомолекулярных соединений, в том числе комплексным многофункциональным присадкам широкого спектра действия для экологически чистых дизельных топлив, соответствующих европейским нормам и стандартам качества.

Ключевые слова: экологически чистое дизельное топливо, низкотемпературные свойства топлив, присадки к дизельному топливу.

DOI: 10.7868/S0028242117050094

Рост мирового спроса на ДТ в промышленно развитых странах, связанный с широким распространением дизельного двигателя и его очевидными преимуществами по сравнению с бензиновым аналогом, способствует повышению требований к эксплуатационным свойствам и экологическим характеристикам ДТ [1–4]. При этом увеличение объемов производства ДТ остро ставит на повестку дня вопрос о поисках путей сокращения вредных выбросов от его сгорания, что неразрывно связано с повышением качества выпускаемого ДТ. В настоящее время производство высококачественного ДТ невозможно, с одной стороны, без выведения из его состава на стадии очистки полиядерных и некоторых гетероатомных соединений, а с другой стороны, без введения в его состав присадок различного функционального назначения, способных целенаправленно модифицировать свойства топлива [5–7].

Особенности дизельных топлив с низким и ультранизким содержанием серы

В 2005 г. Европейской комиссией во всех странах ЕЭС наряду с ранее действовавшей спецификацией малосернистого топлива (содержание серы не более 50 ppm) была введена новая спецификация – дизельное топливо с ультранизким содержанием серы (англоязычной транскрипции – ultra-low-sulfur diesel, ULSD), предусматривающая со-

держание серы в топливе в количестве, не превышающим 10 ppm. Аналогичные требования к качеству и экологическим характеристикам ДТ действуют и в России (Технический регламент Таможенного союза 013/2011 от 18.10.2011 г. № 826).

Основным способом уменьшения содержания сероорганических соединений (СС) в ДТ является процесс гидроочистки, в ходе которого из топлива удаляются СС, а также непредельные и ароматические углеводороды, входящие в состав нефтяных дистиллятов. При производстве экологически чистого ДТ нефтеперерабатывающие предприятия столкнулись с рядом проблем, вызванных удалением из топлива соединений серы, частично азотсодержащих производных и ароматических углеводородов. Это соединения придавали топливу необходимые смазочные свойства, относительно высокую антиокислительную стабильность, препятствовали накоплению статического электричества [8]. Понижение термоокислительной стабильности топлив способствует увеличению скорости поглощения кислорода данными топливами, росту осмоляемости и осадкообразования, а также сокращению гарантийных сроков хранения ДТ [9, 10].

Существует два основных практически значимых способа улучшения смазывающих свойств и характеристик ДТ: 1) смешение с продуктами, характеризующимися высоким содержанием компонентов, обеспечивающих хорошие смазываю-

шие свойства в условиях граничного трения; 2) использование присадок, придающих топливу дополнительные смазывающие свойства. В настоящее время наиболее широко используемым является второй способ, поскольку присадки предназначены именно для быстрого образования прочной трибологической пленки на трущихся поверхностях.

Противоизносные присадки для гидроочищенного дизельного топлива

Ведущие нефтехимические предприятия проводят активные исследования в области разработки присадок, позволяющих довести смазывающие свойства гидроочищенного ДТ до значений, лимитируемых современными стандартами качества [11, 12]. Так, если в 1996 г. доля патентуемых противоизносных присадок составляла менее 3% от всех запатентованных присадок, а в 2000 г. око-

ло 5%, то к настоящему времени доля противоизносных присадок составляет порядка 20% от общего количества патентов, связанных с присадками. При этом количество синтезированных присадок продолжает расти, а спектр соединений, предлагаемых к использованию, расширяется [12, 13].

Наиболее крупные нефтехимические компании в качестве противоизносных присадок преимущественно используют: 1) высокомолекулярные карбоновые кислоты (1), причем как индивидуальные соединения, так и смеси карбоновых кислот различного строения; 2) сложные эфиры высокомолекулярных карбоновых кислот (2), которые нередко применяются в смеси с исходными компонентами их синтеза — спиртами и карбоновыми кислотами; 3) азотсодержащие соединения, в основном амины и амиды жирных кислот (3):



R — циклические и ациклические радикалы.

Одними из первых соединений, которые были использованы в качестве присадок, являются нафтеновые кислоты [14]. Большое число исследований посвящено применению в качестве смазывающих присадок побочных продуктов крупнотоннажных химических производств, в частности талловых [15] и растительных масел [16], бутилового эфира рапсового масла [17], побочных высокомолекулярных продуктов гидроформилирования пропилена [18, 19] и др.

Для того чтобы обеспечить эффективное влияние низких концентраций присадок на основные характеристики топлива, необходимо четко представлять механизм их действия, зная который можно с большой долей вероятности разработать высокоэффективные универсальные присадки, повышающие качественные характеристики ДТ [20]. Согласно одной из наиболее распространенных точек зрения, механизм действия смазывающей (противоизносной) присадки основан на адсорбционной теории и создании относительно прочной трибологической пленки на поверхности рабочих частей механизмов. В соответствии с другой теорией, дефекты, которые всегда существуют на металлической поверхности, могут “заполняться” металлокомплексными в результате взаимодействия с присадкой, и благодаря этому прочность поверхностных слоев возрастает, что при трении приводит к снижению износа металла [21, 22].

Как уже указывалось выше, нередко в качестве присадок используют жирные кислоты, в том числе кислоты талловых масел, которые представляют собой многотоннажный продукт лесохимии [23, 24]. Состав этих соединений (как известно, талловые кислоты — это не индивидуальное вещество, а смесь аналогов) зависит от ряда факторов, в том числе породы деревьев, из которых их получают. Они также существенно различаются по кислотному числу, которое изменяется в диапазоне от 96 до 155 мг КОН/г и содержанию смоляных кислот (от 5 до 50%). Смоляные (дитерпеновые) кислоты — это карбоновые кислоты природного происхождения, главным образом соединения фенантренового ряда общей формулы $\text{C}_{19}\text{H}_{27-31}\text{COOH}$ с молекулярной массой около 300 у.е. [25, 26]. Наличие высокой концентрации смоляных кислот в составе топлива нередко отрицательно сказывается на его качестве и в частности провоцирует нагарообразование и закоксувание распылителей форсунок. В этой связи, их значительное содержание в присадке может привести к негативным последствиям, в том числе выходу из строя двигателя. Повысить эффективность присадок на основе талловых масел можно, используя их производные, в частности амиды, эфиры и т.п. [9, 10, 27].

В настоящее время к числу наиболее широко используемых противоизносных присадок при

производстве товарных дизельных топлив можно отнести:

1) присадки фирмы BASF – KerokorrLA 95, KerokorrLA 96 и их аналоги, основу которых составляют смеси азотсодержащих соединений, а также KerokorrLA 99, содержащий смесь жирных кислот и их производных;

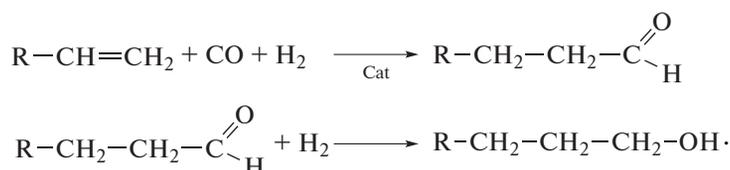
2) присадки Dodilube – 716, 4862, 4920 и другие, разработанные фирмой Clariant. Они имеют разную химическую основу: органические кислоты в растворе легких углеводородов, полимеры на основе сложных эфиров, а также смесь этоксиалкиламинов и других азотсодержащих соединений в растворе ароматических углеводородов;

3) присадки серии ADX компании Lubrizol, произведенные на основе монокарбоновых кис-

лот. Они одновременно характеризуются как противоизносными, так и антикоррозионными свойствами [28];

4) из присадок этого типа, выпускаемых отечественными компаниями, наиболее известными являются присадки “Байкат” [29] и “Комплексал Эко-Д” [30], основу которых составляют кислоты таллового масла.

Оригинальная отечественная противоизносная присадка к экологически чистому дизельному топливу предложена в работах [31, 32]. Ее основу составляют продукты гидроформилирования пропилена, в частности смеси алифатических спиртов C₈ и выше:



При введении их в ДТ в концентрации около 1% удается существенно снизить диаметр пятна износа и обеспечить соответствие гидроочищенного дизельного топлива европейским стандартам качества.

Низкотемпературные свойства дизельных топлив и депрессорные присадки

Требования по эксплуатации транспорта в любое время года и в различных климатических зонах заставляют внимательно подходить к вопросу производства зимних сортов ДТ с улучшенными низкотемпературными свойствами [33]. В этой связи на нефтеперерабатывающих заводах уделяется большое внимание разработке эффективных способов повышения качества зимних марок ДТ. Для этой цели используют ряд методов и подходов, среди них:

- каталитическая депарафинизация, которая позволяет получать ДТ с температурой застывания, близкой к –50°C, низкой температурой фильтруемости и относительно высокой температурой вспышки. Этот метод фактически пришел на смену карбамидной депарафинизации дизельных топлив [12, 34, 35];

- снижение температуры конца кипения дизельной фракции, уменьшающее содержание высококипящих (330–415°C) *n*-парафинов C₂₀–C₂₆ в тяжелой части дизельного дистиллята (ведет к неполному использованию потенциала нефти по дизельной фракции);

- смешение с керосиновой фракцией, способствующее снижению температуры помутнения ДТ за счет увеличения содержания в нем *n*-алканов C₆–C₁₄ [36] (в настоящее время практически не используется).

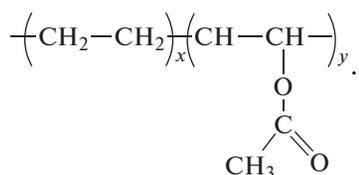
Используемые в настоящее время депрессорные присадки традиционно подразделяют на две большие группы [37, 38]:

1) полимерные соединения, включая сополимеры этилена с полярными мономерами, полиалкилметакрилаты, полиолефины и их производные, а также полимеры на основе производных малеиновой и фумаровой кислот;

2) неполимерные органические соединения, в том числе алкилароматические и смолисто-асфальтеновые вещества, сложные эфиры и азотсодержащие соединения. Таким образом, депрессорные свойства проявляет широкий набор соединений различной химической природы. Однако при всем их разнообразии можно выделить три общих признака для соединений, активно используемых в качестве присадок: 1) присадки как полимерного, так и неполимерного типа обладают относительно высокой молекулярной массой (500–10000), в несколько раз превосходящую молекулярную массу наиболее тяжелых *n*-алканов нефтепродуктов, обуславливающих их низкотемпературные свойства; 2) макромолекулы депрессорных присадок одновременно содержат в своем составе неполярные полиметиленовые цепи, обеспечивающие хорошую растворимость в углеводородах, а также полярные группы; 3) все веще-

ства, даже неполимерного типа, полидисперсны как по молекулярной массе, так и по составу, т.е. присадка не является индивидуальным веществом, а, как правило, представляет собой смесь молекул различного состава и молекулярной массы.

Литературные данные свидетельствуют о том, что в качестве депрессоров наиболее часто используют сополимеры этилена с винилацетатом (ВА) и сополимеры высших эфиров акриловой или метакриловой кислот с акрилонитрилом (АМА—АН). В частности, большинство зарубежных депрессоров для ДТ представляют собой модифицированные сополимеры на основе этилена и винилацетата:



Присадки на основе гомо- и сополимеров (мет)акриловых мономеров также позволяют весьма эффективно модифицировать свойства ДТ. В частности, установлено, что на эффективность сополимеров алкилметакрилатов, используемых в качестве депрессорных присадок к топливам, существенное влияние оказывает длина алкильного радикала метакрилатных звеньев полимерной цепи, природа второго мономера, а также структура сополимера [39]. Так, в работах [40, 41] показано, что при использовании сополимеров на основе высших полиалкилметакрилатов, в алкильных радикалах метакрилатных звеньев которых содержится 14–16 атомов С, возможно улучшение низкотемпературных характеристик ДТ. При варьировании размера алкильных групп (от С₁₂ до С₁₈) выявлено, что полимеры на основе мономеров с алкильными радикалами С₁₂ или с их содержанием в сополимере выше 33%, менее эффективны как присадки в летнем ДТ, чем их более высокомолекулярные аналоги. При этом размер алкильной группы незначительно влияет на депрессию температуры застывания зимнего топлива [37].

Одним из определяющих факторов эффективности полиалкилметакрилатных присадок также является структура сополимеров. Полиалкилметакрилаты и сополимеры на их основе являются гребнеобразными полимерами. Особенность таких полимеров — наличие большого числа боковых цепей. Это отличие от традиционных полимеров приводит к появлению качественного нового комплекса свойств, что позволяет использовать их в качестве депрессорных присадок к ДТ [42]. Перспективность этого направления в области присадок также объясняется использованием достаточно простой технологии получения полиалкилметакрилатов и сополимеров на их основе (атмосферное

давление, стандартное оборудование, невысокие температуры и т.п.). Следует отметить, что попытки модификации присадок данного типа путем прививки мономеров другой природы не привели к улучшению их характеристик [43].

Анализ литературных данных показывает, что по расходу на единицу массы топлива полиолефиновые и конденсационные присадки наименее эффективны (таблица) [44]. Напротив, полимерные и сополимерные депрессорные присадки, имеющие в своем составе кислородсодержащие функциональные группы, превосходят по указанному выше параметру присадки других классов. По депрессии температуры застывания все присадки находятся примерно на одном уровне. Эффект депрессии предельной температуры фильтруемости, за исключением полиолефиновых присадок, также приблизительно одинаков для всех присадок. По двум последним показателям полиолефиновые присадки уступают остальным. При понижении температуры помутнения особенно эффективны полиметакрилатные и поликонденсационные присадки.

Большая часть полимеров, применяемых в качестве депрессорных присадок, при комнатной температуре является вязкими жидкостями или твердыми веществами, для растворения которых в ДТ требуется нагревание и перемешивание. Обычно присадки растворяют в различных растворителях. Совершенно очевидно, что растворитель не является инертным веществом. Характер влияния растворителя обусловлен его свойствами, включая полярность, химический состав, размер молекул, растворяющую способность и др. Большинство используемых растворителей являются многокомпонентными по своему составу. Основными компонентами растворителя являются производные бензола и длинноцепные парафины. В работах [45, 46] установлено, что ароматические углеводороды способствуют хорошей растворимости и диспергированию присадки и, следовательно, приводят к повышению ее эффективности в плане улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив.

Механизм действия депрессорных присадок привлекает внимание исследователей уже более 70 лет. При этом наиболее распространенной является точка зрения, согласно которой депрессоры в ДТ могут работать по одному из двух механизмов: адсорбционному или механизму сокристаллизации. Сторонники адсорбционного механизма полагают, что депрессоры должны адсорбироваться поверхностью *n*-парафинов, кристаллизующихся из ДТ при понижении температуры, и тем самым препятствовать их агрегированию в крупные кристаллы и выпадению в осадок. В результате ДТ с депрессором застывает при более низких температурах. Механизм сокристаллизации предусмат-

Сравнительные данные эффективности различных групп депрессорных присадок

Тип присадки	Молекулярная масса, тыс.	Расход присадок, мас. %	Максимальная (оптимальная) депрессия, °С			Основные параметры технологического процесса, лежащего в основе получения присадок
			T_z	T_f	T_p	
Сополимеры этилена и винилацетата	от 2 до 3	0.01–0.10	–30 и более	–15	отс.	В растворителе (циклогексан): 27–30 МПа; 130–150°С
Поли(мет)-акрилатные и их сополимеры	от 26 до 35	0.05	от –19 до –24	от –8 до –19	от 0 до –10	Атмосферное давление; около 100°С
Полиолефиновые на основе сополимеров этилена и пропилена	от 2 до 90	0.30	от –26 до –29	–	–	Отходы производства полиэтилена – низкомолекулярный полиэтилен
Полиолефиновые на основ полиэтилена	–	0.05	–19	–17	–	
Конденсационные (неполимерные)	Ориентировочно от 1 до 5–10	0.10–0.30	от –22 до –35	от –12 до –18	До –7	

 T_z – температура замерзания; T_f – температура фильтруемости; T_p – температура помутнения.

ривает влияние депрессора на поверхность и объем пакетов *n*-парафинов [23].

При поверхностном действии депрессор является центром кристаллизации, в котором происходит сокристаллизация присадки с парафинами. При объемном действии присадки образуют с молекулами парафинов смешанные кристаллы. Согласно теории сокристаллизации, молекулы присадки-депрессора способны входить в состав растущих кристаллов *n*-парафинов из-за наличия в молекуле присадки углеводородных радикалов, длина которых соизмерима с длиной молекул твердых (длинноцепочечных) парафинов [22, 23]. В этой связи молекулярно-массовые характеристики присадок имеют важное значение в плане их эффективного влияния на депрессорные свойства топлива.

Следует отметить, что, несмотря на большое число работ в области исследования механизма действия присадок, до настоящего времени так и не получены ответы на основные вопросы, которые помогли бы однозначно сформулировать основные положения механизма действия депрессоров в ДТ:

- например, почему сополимеры этилена с винилацетатом могут понижать температуру застывания и предельную температуру фильтруемости ДТ, но при этом не влияют на температуру помутнения?
- почему сополимеры алкилметакрилат–акрилонитрил способны понижать наряду с температурой застывания и предельной температурой фильтруемости еще и температуру помутнения, как правило, только в зимних сортах ДТ?
- почему и каким образом состав ДТ влияет на эффективность действия депрессоров различной химической структуры [47]?

Ответы на эти вопросы еще предстоит найти исследователям и технологам.

Следует отметить, что современной промышленности необходим достаточно обширный набор депрессорных присадок. Это связано с тем, что депрессоры не имеют универсального характера. Практически для каждого топлива, выпускаемого на конкретном предприятии, нередко необходимо экспериментально подбирать присадку с определенными физико-химическими характеристиками. Вместе с тем, следует отметить, что в Европе сложился достаточно устойчивый рынок депрессорных присадок, который главным образом определяют фирмы Clariant, BASF и Infineum.

В ассортименте фирмы BASF более 30 марок присадок, например: Keroflux ES 6100, 6103, 6202, 6204, 6205, 6206, 6308, 6310, 6401; диспергаторы парафинов Keroflux ES 3502 и 3538 (амиды высокомолекулярных карбоновых кислот) и др. В качестве депрессорно-диспергирующих присадок

предложены марки: Keroflux ES 3566, 3579, 3580 [48]. Продукты Keroflux получают на основе сополимеров этилена и виниловых эфиров или сополимеров этилена и эфиров акриловых кислот.

Фирма Clariant предлагает следующие марки депрессорных присадок – Dodiflow 4741, 4603, 4971 и их аналоги. Они представляют собой смесь полимера этилена с винилацетатом и модифицированных полимеров в высококипящих углеводородах [49].

Среди отечественных присадок, допущенных к применению в России, в первую необходимо отметить присадки на основе сополимеров этилена с винилацетатом (присадки ВЭС-238, Сандал-1Б, ВЭС-410Д и др.), а также сополимеров винилацетата с полиакрилатами (присадки ПДП, ЭДЕП-Т и др.) [48, 50].

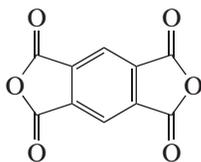
Весьма эффективными депрессорными присадками являются сополимеры на основе высших эфиров (мет)акриловых кислот с различными виниловыми мономерами [23, 51]. Например, в работе [51] в качестве присадок депрессорного типа предложено использовать сополимеры на основе эфиров (C_{14} – C_{16}) акриловой и метакриловой кислот со стиролом, акрилонитрилом и винилацетатом. Показано, что эффективность присадок такого типа главным образом определяется длиной алкильного радикала (мет)акрилатных эфирных звеньев, а также строением сомономера и структурой полученного сополимера. В частности, заметное влияние на депрессорные свойства оказывают полимеры на основе эфиров (мет)акриловых кислот с числом углеродных атомов в спиртовом остатке более 10. Кроме того, существенную роль в плане эффективности действия присадки играют молекулярно-массовые характеристики и среда, в которой проходит синтез сополимера. Так, установлено [51], что сополимеры, синтезированные в среде дизельного топлива, имеют более однородное молекулярно-массовое распределение, чем их аналоги, полученные в толуоле или гексане. Кроме того, благодаря большей длине боковых углеводородных цепей, сополимеры винилацетата с алкилметакрилатами лучше растворимы в ДТ, чем сополимеры винилацетата с этиленом. Вероятно, именно по этой причине наиболее эффективными депрессорными присадками к летнему ДТ являются сополимеры винилацетата с алкилметакрилатами, содержащими в своем составе спиртовый фрагмент с числом углеродных атомов от 12 до 20 (C_{12} – C_{20}).

Следует отметить, что одно из условий эффективного действия присадки является ее способность выделяться из жидкого топлива одновременно с парафинами в интервале между температурой помутнения и застывания, что ограничивает рост кристаллов парафина на начальной стадии. Причем, чем более близки температуры выпадения

ния парафина и депрессора, тем эффективнее будет действовать присадка. Кроме того, как указывалось выше, важное значение имеют молекулярно-массовые характеристики полимера, составляющего основу депрессорной присадки. Так, при длине цепи спиртового фрагмента эфирной группы до 10 атомов С взаимодействие депрессора с кристаллом парафина недостаточно эффективное, а при увеличении спиртового радикала от 12 и выше становится возможным упорядочение сополимера за счет ассоциации боковых углеводородных цепей [52]. Совершенно очевидно, что развитие современных методов синтетической химии полимеров, в том числе контролируемого синтеза макромолекул, открывает весьма широкие перспективы в плане разработки нового типа депрессоров для экологически чистых дизельных топлив.

Рядом исследователей установлено [51, 53], что весьма эффективным в плане повышения депрессорных свойств ДТ является совместное введение в него депрессорной присадки на основе полимеров и легкого газойля, который способствует растворению высокомолекулярных парафинов.

Также следует отметить работы по синтезу оригинальных присадок нового типа на базе ангидридов карбоновых кислот, в частности пирометиллитового ангидрида [54], одновременно содержащего в своем составе ароматический фрагмент и два полярных гетероцикла:



В настоящее время для повышения качественных характеристик ДТ нередко используют так называемые пакеты присадок. Один из примеров такого подхода рассмотрен в работе [55], авторы которой разработали депрессорные присадки, полученные по реакции конденсации пентаэритрита, глицерина или триэтаноламина со стеариновой или олеиновой кислотами. За счет использования многоатомных спиртов различного строения и варьирования соотношения олеиновой и стеариновой кислот был получен пакет весьма эффективных депрессорных присадок для дизельного топлива.

Заслуживает внимание вполне обоснованная точка зрения, что существенную роль в механизме действия депрессорных присадок вносят межмолекулярные взаимодействия [56]. Неслучайно, в последние годы появился новый тип присадок депрессорного типа — депрессорно-диспергирующие присадки [21, 57, 58]. Присадки такого типа представляют собой композиции, состоящие из нескольких компонентов. При этом депрессор-

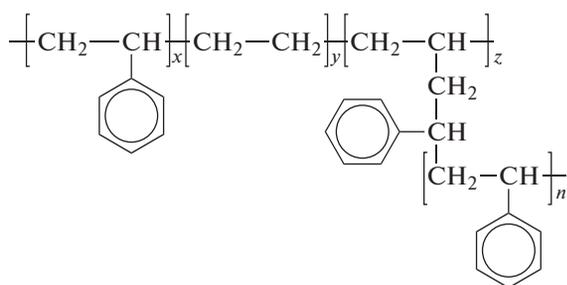
ный компонент “отвечает” за снижение температуры фильтруемости и застывания ДТ, а диспергирующий компонент предотвращает образование крупных агломератов кристаллизующихся парафинов и их выпадению из топлива при понижении температуры. В результате депрессорно-диспергирующие присадки одновременно выполняют две функции: улучшают низкотемпературные характеристики ДТ и повышают их агрегативную устойчивость при отрицательных температурах, что позволяет дизельным двигателям устойчиво работать даже при экстремально низких температурах.

Авторы [56] предлагают рассматривать дизельное топливо с присадками как топливную дисперсную систему (ТДС), которой присущи два основных признака, отличающих классические дисперсные системы от истинных растворов — гетерогенность и дисперсность [59]. Дисперсионной средой является жидкий раствор, который образуют углеводороды ДТ, обладающие хорошей взаимной растворимостью. Дисперсионной фазой являются высокомолекулярные длинноцепочечные углеводороды нормального строения с высокой температурой плавления, гетероатомные соединения, а также смолы, асфальтены и присадки, вводимые в дизельное топливо. В этой связи совершенно очевидно, что в ТДС могут существовать различные типы межмолекулярных взаимодействий, включая взаимодействия между частицами дисперсной фазы и молекулами дисперсионной среды. Наличие таких взаимодействий экспериментально доказано авторами [56], которые также показали, что химические соединения, традиционно используемые в качестве присадок, обладают свойствами поверхностно-активных веществ (ПАВ). Фактически присадки стабилизируют топливную дисперсную систему по аналогии стабилизации дисперсных систем с помощью ПАВ [60].

Еще в 1989 г. фирма Еххон сообщила о применении нового типа присадок [61, 62], принцип действия которых заключался в образовании на поверхности кристалла парафина одноименно заряженного электростатического слоя, обеспечивающего их взаимное отталкивание. Среди соединений, эффективных в указанном отношении, наиболее активными оказались четвертичные аммонийные соли, которые, с одной стороны, весьма полярны, а с другой стороны, содержат четыре алкильных фрагмента в своем составе, что обеспечивает их высокое сродство к парафинам. Методом электронной спектроскопии было получено экспериментальное подтверждение такого принципа действия указанных диспергаторов. Причем показано, что в присутствии диспергатора происходит изменение формы кристаллов с ромбической на гексагональную.

В настоящее время дисперсно-диспергирующие присадки получают все более широкое распространение. Кроме того, нередко в состав ДТ вводится совместно диспергатор и депрессор. Однако в этом случае следует учитывать возможные эффекты антагонизма между указанными присадками [63].

В заключение к этому разделу обзора следует отметить, что большинство депрессорных присадок, используемых в настоящее время в России, являются импортными присадками, имеющими тривиальные названия (Dodiflow, Keroflux и др.). Их полный состав в большинстве случаев умышленно не раскрывается [64–66]. Проведенный в ряде работ анализ состава указанных присадок однозначно свидетельствует о том, что их основу, как правило, составляют сополимеры. Так, основной одной из наиболее распространенных депрессорных присадок – Dodiflow, является сополимер винилацетата с этиленом. Авторы работы [66] провели модернизацию указанной присадки, разработав оригинальную методику синтеза новой присадки на основе отходов крупнотоннажного производства полиэтилена, путем прививки к последнему звеньев полистирола:



Полученная присадка при ее введении в ДТ на уровне сотых долей процента позволила существенно (фактически на 20°C!) снизить температуру его застывания.

Весьма эффективными оказались присадки на основе модифицированных прививкой полярных полимеров [67–71]. В качестве модификаторов активно используют эфиры фумаровой кислоты, малеинового ангидрида, акриламида и других азотсодержащих мономеров. При этом установлено, что эффективность присадок такого типа определяется не только их химическим составом, но конформационными характеристиками макромолекул.

Принимая во внимание достаточно суровые климатические условия на значительной территории России, потребность в депрессорных и дисперсно-диспергирующих присадках в нашей стране достаточно высокая, однако реально отечественное производство данного вида продукта весьма незначительно по сравнению с объемом завозимой импортной продукции [19, 72, 73].

Термоокислительная стабильность гидроочищенного дизельного топлива и антиокислительные присадки

Как известно [74–77], стабильность топлив характеризует их способность сохранять без изменения свои эксплуатационные свойства в условиях хранения, транспортировки и применения, в том числе при нагревании во впускной системе двигателя. Это исключительно важная характеристика дизельного топлива, в том числе имеющая и стратегическое значение, поскольку именно ДТ является основным топливом для военной техники и механизмов. С химической точки зрения окисление топлива представляет собой сложный многостадийный процесс, непосредственно связанный с его составом и условиями хранения, а также свойствами материалов, контактирующих с топливом, доступом кислорода и другими факторами.

Важно отметить, что при совместном присутствии углеводородов различных групп, углеводороды с низкой окислительной стабильностью, легко вступая в окислительные реакции, протекающие по радикальному механизму, инициируют процесс окисления других более стабильных углеводородов. Вследствие цепного радикального механизма окисление даже небольших количеств нестабильных к окислению углеводородов способствует интенсивному окислению всего топлива [78]. В этой связи разработка эффективных антиокислительных присадок к ДТ имеет исключительно важное значение.

В настоящее время общепринятой является точка зрения о радикальном механизме окисления углеводородов, входящих в состав моторных топлив [79, 80]. При этом в процессе окисления в системе происходит образование гидропероксидов и их последующий радикальный распад. Наряду с радикальным процессом окисления углеводородов и связанными с ним альдольной и сложноэфирной конденсацией имеет место окислительная конденсация ароматических и гетероциклических соединений, а также реакция уплотнения полициклических ароматических структур [81, 82].

В работах [9, 83–85] проведен сравнительный анализ протекания процесса окисления прямогонного и гидроочищенного ДТ с содержанием серы менее 10 ppm. Установлена более высокая склонность к окислению гидроочищенных топлив, что однозначно подтверждается интенсивным накоплением в их составе гидропероксидов, а также увеличением кислотного числа топлива. Показано, что образующиеся в процессе окисления ДТ кислородсодержащие соединения уплотняются, образуя малорастворимые в легких углеводородах вещества смолистого характера. Причем, кислотное число образовавшихся смол на

два порядка выше, чем кислотное число окисленного ДТ в целом. Содержание гидропероксидов в выделенных смолах значительно превышает среднее содержание гидропероксидов в оксидате и в зависимости от окисляющегося топлива находится в интервале 2.3×10^{-3} – 7.4×10^{-3} моль (ROOH)/г(смола). В прямогонном топливе активное участие в процессе смолообразования принимают соединения серы, что подтверждается более высоким ее содержанием в смолах (содержание серы около 10 мас. %) по сравнению с прямогонным топливом в целом (содержание серы около 1 мас. %).

В связи с тем, что в гидроочищенном ДТ практически отсутствуют полярные гетероатомные органические соединения, образующиеся при окислении топлива смолы не подвергаются дальнейшей коагуляции и уплотнению, что объясняет отсутствие образования осадков. Напротив, в процессе окисления прямогонных топлив образуется нерастворимый в органических растворителях осадок черного цвета.

Как известно, в системе питания дизельного двигателя циркулирующее топливо находится в контакте с поверхностью топливпроводов, содержащих в своем составе медь. В связи с этим актуальным является исследование окисления ДТ в контакте с металлической медью. Показано [80, 84], что накапливающиеся в процессе окисления топлива гидропероксиды распадаются на поверхности металлической меди с образованием свободных радикалов, являющихся инициаторами окисления. Данный факт объясняет более интенсивное окисление топлива в контакте с металлом.

Более активное окисление гидроочищенного ДТ по сравнению с прямогонным аналогом может быть непосредственно связано с отсутствием в его составе гетероатомных органических соединений [86]. Последние способны участвовать в разрушении молекул гидропероксидов с образованием стабильных молекулярных продуктов. Кроме того, следует отметить, что в составе прямогонного ДТ могут находиться серосодержащие соединения (СС) [87]. Эти соединения способны выступать в роли ингибиторов, участвуя в реакциях распада гидропероксидов с образованием молекулярных продуктов. Продукты окисления СС также снижают скорость окисления ДТ по механизму обрыва кинетических цепей [88, 89].

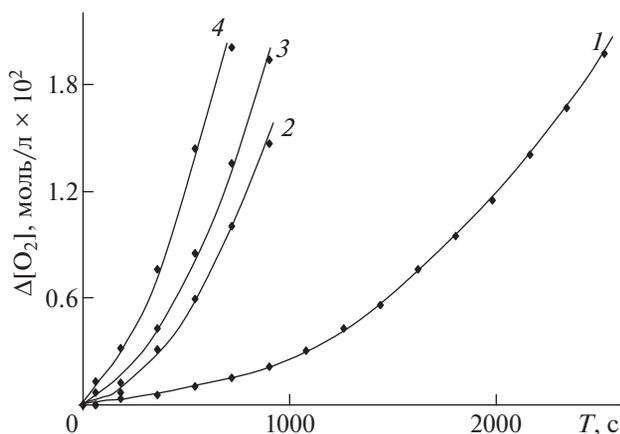
Таким образом, в случае глубокого окисления ДТ, присутствие в нем СС может увеличивать его термоокислительную стабильность. Следовательно, с одной стороны, снижение содержания сероорганических производных в ДТ будет оказывать исключительно важное положительное влияние на его характеристики с точки зрения экологии и охраны окружающей среды. С другой стороны, уменьшение концентрации серосодержащих со-

единений может отрицательно сказываться на эксплуатационных свойствах указанного топлива, поскольку будет приводить к снижению термоокислительной стабильности и смазывающей способности топлива.

С целью экспериментальной оценки влияния гетероатомных и в первую очередь серосодержащих соединений на термоокислительные свойства ДТ был исследован ряд модельных топливных композиций, представляющих собой гидроочищенные дизельные топлива с введением в них гетероатомных органических соединений в различных концентрациях. В частности, на примере гексантиола-1 и дифенилсульфида, показано различное влияние на процесс окисления ДТ серосодержащих органических соединений разных классов. Также установлено, что меркаптаны оказывают более интенсивное ингибирующее воздействие. Подобное явление обусловлено меньшей энергией разрыва связи S–H в меркаптанах по сравнению со связью S–C в сульфидах [90]. Особенностью окисления ДТ, содержащего в своем составе меркаптаны, является наличие максимума стабильности, который проявляется при содержании меркаптанов в концентрации 100 ppm. Снижение стабильности ДТ при увеличении концентрации меркаптанов свыше 100 ppm объясняется возможным окислением самих меркаптанов.

Наиболее эффективным способом повышения окислительной стабильности ДТ является введение соответствующих присадок, выпускаемых как отечественными производителями, так и зарубежными фирмами. Одной из наиболее известных и широко применяемых присадок такого типа является Агидол-1 (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол). В работе [84] оценена возможность ее применения для улучшения термоокислительных свойств экологически чистого ДТ с содержанием серы менее 10 ppm. Исследования показали значительное увеличение стабильности топлива к окислению при увеличении концентрации присадки от 0 до 100 ppm. Дальнейшее увеличение концентрации может быть оправдано лишь обеспечением длительных сроков хранения ДТ, т.к. в процессе окисления будет происходить постепенное расходование ингибитора и как следствие снижение его концентрации в топливе. В этой же работе [84] проведен сравнительный анализ влияния ряда присадок: Kerobrisol (цетаноповышающая присадка), Dodiflow (депрессорно-диспергирующая присадка), Kerokorg (противоизносная присадка) и Dodelube (противоизносная присадка) на термоокислительную стабильность ДТ.

Изучение кинетики окисления указанных топливных композиций показало крайне негативное влияние на термоокислительную стабильность ДТ противоизносных присадок. Установлено, что их введение в состав топлива в concentra-



Кинетические кривые поглощения кислорода в процессе окисления гидро-очищенного ДТ (1) и аналогичного ДТ с добавлением противоизносной присадки Кегоконг в концентрации 100 ppm (2), 200 ppm (3), 300 ppm (4) (окисление кислородом при 120°C в контакте с металлической медью) [84].

ции на уровне 100 ppm вызывает более чем десятикратное ускорение процесса окисления топлива. Причем влияние присадки усиливается с увеличением ее концентрации в системе (рисунок).

Подобное влияние противоизносной присадки обусловлено содержанием в ее составе органических кислот, облегчающих распад гидропероксидов, образующихся в процессе окисления углеводородов, входящих в состав ДТ [80, 88].

Депрессорно-диспергирующая присадка Do-diflow, основу которой, как указывалось выше, составляют сополимеры этилена с винилацетатом, оказывает менее активное влияние на кинетику окисления топлива. Введение данной присадки на уровне 100 ppm фактически не меняет кинетику окисления ДТ. При дальнейшем увеличении содержания присадки происходит заметное повышение склонности топлива к окислению.

Несомненный практический интерес представляет изучение изменения свойств гидроочищенного ДТ с присадками в процессе хранения. Установлено, что скорость окисления топлив по-

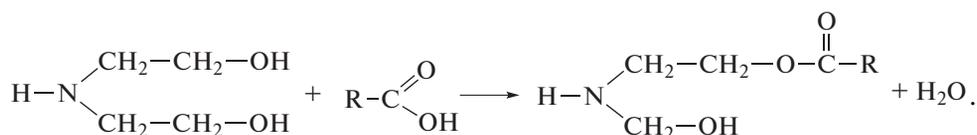
сле хранения в течение 5 мес. значительно выше скорости окисления “свежих” топлив. При этом наиболее интенсивно происходит ухудшение термоокислительных свойств ДТ, содержащих товарные противоизносные присадки.

Для предотвращения или снижения интенсивности окислительных процессов, приводящих к смолообразованию в ДТ с низким и ультранизким содержанием серы, нередко используют добавки на основе аминов [91–93], примером может служить присадка Агидол-3, основным компонентом которой являются третичные амины. Как известно [94], амины способны нейтрализовать карбоновые кислоты и другие продукты окисления и тем самым стабилизировать ДТ. В этой же работе показано, что введение в малосернистое ДТ комплексной присадки, состоящей из смеси Агидола-3, ионола и этилиндолона, вызывает значительное увеличение индукционного периода при окислении углеводородного топлива.

Комплексные присадки для дизельных топлив с низким содержанием серы

Несомненно, что именно комплексные многофункциональные присадки наиболее перспективны в плане практического применения, поскольку влияют сразу на несколько параметров дизельного топлива. Так, в работе [95] предложена оригинальная присадка, в состав которой входит 40% смеси сложных эфиров карбоновых кислот, 35% сополимера этилена с винилацетатом и 25% этилгексилнитрата. Фактически, это комплексная присадка, при введении которой в гидроочищенное дизельное топливо на уровне 0.05% наблюдается существенное улучшение качества исходного топлива сразу по нескольким параметрам, включая цетановое число, температуру фильтруемости и скорректированный диаметр пятна износа. Кроме того, ДТ, содержащее указанную присадку, успешно выдержало испытание на седиментационную устойчивость.

Эффективная методика синтеза присадки комплексного действия предложена в работах [83, 96]:



Данная присадка, основным компонентом которой является диэтаноламид стеариновой кислоты, была синтезирована с количественным выходом с использованием стеариновой кислоты и диэтанолamina в качестве исходных соединений. С практической точки зрения важно, что наличие

в продукте реакции примесных компонентов, в частности непрореагировавших исходных веществ (кислоты и амина), а также незначительного количества образовавшегося по реакции этерификации сложного эфира, не оказывает отрицательного влияния на свойства присадки.

Полученная противоизносная присадка имеет твердое агрегатное состояние и характеризуется температурой плавления 45°C. В концентрациях до 400 ppm указанная присадка хорошо растворяется в дизельном топливе. По мнению авторов [83], которые изучили механизм действия данной присадки, молекула диэтаноламида стеариновой кислоты имеет постоянный дипольный момент, который способствует адсорбции и самоорганизации молекул присадки на металлических поверхностях. Образующаяся на поверхности металла тончайшая пленка присадки снижает граничное трение, придавая дизельному топливу смазывающие свойства.

Следует отметить, что в отличие от используемых в настоящее время товарных противоизносных присадок данная присадка не только не ускоряет процесс окисления ДТ, но и, напротив, несколько замедляет его. Таким образом, диэтаноламид стеариновой кислоты можно рассматривать в качестве комплексной присадки, обладающей эффективным противоизносным эффектом при сохранении окислительной стабильности ДТ. Кроме того, с использованием тест-организмов *Ceriodaphnia affinis* экспериментально по стандартной сертифицированной методике установлено, что присадка на основе диэтаноламида стеариновой кислоты не представляет опасности для объектов окружающей природной среды [97].

В ряде случаев для повышения качественных характеристик ДТ с низким содержанием серы используют пакет присадок, состоящий из нескольких компонентов. Так, в работе [98] сообщается о многофункциональном пакете присадок, разработанном на ООО «РТЦ Салаватнефтеоргсинтез». Этот пакет включает противоизносную, депрессорно-диспергирующую и антистатическую присадку, а также моющую присадку и ингибитор коррозии. Разработанный пакет присадок позволяет обеспечить ДТ характеристики, соответствующие требованиям европейского стандарта EN 590-2009.

Еще одна композиционная присадка многофункционального действия, улучшающая качество ДТ, предложена в работе [99]. Основными компонентами присадки являются этилгексилнитрат (цетаноповышающий компонент), диспергатор «А» (диспергирующий компонент), противоизносный компонент СМ-1 и депрессорный компонент ЛДЭП-М. На основе выше указанных компонентов, точный состав которых авторы, к сожалению, не раскрывают, удалось получить однородную композицию, которая хорошо смешивается с ДТ и одновременно способна повышать его цетановое число, понижать температуру застывания и температуру предельной фильтруемости ДТ, а также снижать диаметр пятна износа и повышать седиментационную устойчивость при от-

рицательных температурах. Таким образом, описанная выше комплексная присадка оказывает влияние практически на все основные свойства ДТ. При этом малосернистое ДТ, содержащее в своем составе указанную присадку на уровне нескольких ppm, полностью соответствует требованиям стандарта EN-590:2004 и ГОСТ Р 52368-2005.

Российскими химиками предложен способ получения композиционной многофункциональной присадки для ДТ, предусматривающий использование в качестве исходных компонентов сополимеров этилена с пропиленом, алкиламида итаконовой кислоты, этилгексилнитрата и сложных эфиров карбоновых кислот [100–102]. Предложенный способ обеспечивает образование однородной композиции – присадки, которая позволяет повысить качество российских ДТ, марки «Л», ГОСТ 305-82, до европейского уровня. Присадка является многофункциональной, так как она позволяет повысить качество топлива, одновременно влияя на несколько его показателей. При ее введении в концентрации на уровне 0.05 мас. % понижается температура застывания и предельная температура фильтруемости ДТ, т.е. присадка проявляет свойство депрессора. Кроме того, данная присадка увеличивает значение цетанового числа ДТ, снижая его способность к самовоспламенению и проявляя свойство промотора воспламенения, а также понижает скорректированный диаметр пятна износа малосернистых ДТ, улучшая их противоизносные свойства, и обеспечивает седиментационную устойчивость ДТ при отрицательных температурах окружающей среды. При исследовании механизма действия многофункциональной присадки было экспериментально доказано, что разработанная композиционная присадка существенно понижает поверхностное натяжение топливной дисперсной системы и уменьшает средний размер частиц дисперсной фазы, что свидетельствует о повышении ее стабильности, ответственной за улучшение эксплуатационных свойств ТДС.

В работе [103] приводятся данные о многофункциональной присадке, позволяющей улучшить качество ДТ одновременно по шести показателям при введении ее в концентрации 0.02–0.0 мас. %. В частности, она дает возможность понизить температуру застывания и предельную температуру фильтруемости с получением зимнего топлива на базе летнего для регионов с умеренным климатом, обеспечить седиментационную устойчивость при отрицательных температурах окружающей среды, улучшить противоизносные свойства, повысить цетановое число и уменьшить дымность отработавших газов. Основу комплексной присадки составляют алкиламида жирных кислот, сополимер этилена и пропилена, сукцинимид и 2-этилгексилнитрат. При этом авторами

предложен безотходный экологически безопасный процесс получения присадки.

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют утверждать, что механизм действия функциональных присадок, в том числе присадок комплексного типа, во многом связан с присущими большинству из них свойствами поверхностно активных веществ [92] и основан на их способности повышать стабильность ТДС [48, 83–85]. Причем, чем большую стабильность ТДС обеспечивает присадка, тем более она эффективна в плане повышения качественных эксплуатационных характеристик ДТ, в том числе экологически чистых топлив с низким и ультранизким содержанием серы [104, 105].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время большинство крупных нефтеперерабатывающих заводов России, модернизируя действующие установки гидроочистки топлива, успешно осваивают выпуск ДТ, соответствующего требованиям европейских стандартов. При этом приведение основных технологических характеристик ДТ к современным мировым требованиям положительно сказывается на снижении экологической нагрузки со стороны автотранспорта на окружающую среду и делает отечественные топлива конкурентоспособными на зарубежных рынках нефтепродуктов. Однако, несмотря на неоспоримые преимущества с точки зрения экологических требований, подобные топлива имеют ряд существенных эксплуатационных недостатков, включая значительное ухудшение смазывающих свойств, а также термоокислительных характеристик ДТ и ряда других параметров. Проблема снижения эксплуатационных параметров экологически чистых ДТ с низким и ультранизким содержанием серы может быть успешно решена с использованием соответствующих присадок и добавок. При этом наиболее перспективными являются именно комплексные многофункциональные присадки, введение которых в ДТ в минимальных концентрациях позволяет существенно повысить их качественные характеристики и эксплуатационные параметры. В настоящее время на отечественных нефтеперерабатывающих заводах для производства товарных ДТ, как правило, применяются дорогостоящие импортные присадки. Они оказывают благотворное влияние на низкотемпературные и противоизносные свойства ДТ, однако нередко ухудшают термоокислительную стабильность топлива. Совершенно очевидно, что разработка отечественных присадок, обладающих комплексным действием и одновременно улучшающих не только низкотемпературные или противоизносные свойства ДТ, но и термоокислительную стабильность, является весьма актуальной и практически значимой задачей. Не-

сомненно, что для ее решения необходимо сочетание результатов глубоких фундаментальных исследований в области механизма действия присадок и эмпирического подхода, связанного со скринингом широкого спектра органических соединений различного строения и состава в качестве присадок, улучшающих эксплуатационные характеристики топлив.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 17-03-00498).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *James G. Speight. Chemistry and Technology of Petroleum. Fifth Edition. London: Taylor & Francis Group. LLC. 2014. 206 p.*
2. *Зинин В.Д., Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. // Экология и промышленность России. 2011. Т. 16. № 11. С. 52.*
3. *Голицын А.Н. Промышленная экология и мониторинг загрязнения природной среды. 2-е изд., испр., М.: Оникс, 2010. 336 с.*
4. *Митусова Т.Н., Калинина М.В. // Мир нефтепродуктов. 2005. № 2. С. 5.*
5. *Пахомов Ю.А., Коробков Ю.П., Дмитриевский Е.В., Васильев Г.В. Топливо и топливные системы судовых дизелей. М.: РКонсульт, 2004. 496 с.*
6. *Гришин Д.Ф., Зинина Н.Д. // Журн. прикл. химии. 2015. Т. 88. № 7. С. 1013.*
7. *Alireza Bahadori, Chikezie Nwaoha, Malcolm William Clark. Dictionary of Oil, Gas, and Petrochemical Processing. London: Taylor & Francis Group. LLC, 2013. 478 p.*
8. *Маннапов И.В., Спащенко А.Ю. // Нефтегазовое дело. 2014. № 3. С. 168.*
9. *Зинин В.Д., Романовская А.Б., Зинина Н.Д., Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. // Вестник Нижегородского университета. 2012. № 5 (1). С. 75–81.*
10. *Гришин Д.Ф., Щепалов А.А., Зинин В.Д. // Вестник Башкирского университета. 2010. Т. 15. № 1. С. 42–45.*
11. *Тетельмин В.В., Язев В.А. Геоэкология углеводородов. Долгопродный: Интеллект, 2009. 304 с.*
12. *The Chemistry and Technology of Petroleum. Fourth Edition. Ed. Heinz Heinemann. New York: CRC Press, 2006. 955 p.*
13. *Булатников В.В. // Мир нефтепродуктов. 2012. № 1. С. 35.*
14. *Кисленко А.С., Крылов И.Ф., Соколова Г.И., Серегин В.П., Сквородин Г.Б. // Химия и технология топлив и масел. 1986. № 6. С. 16.*
15. *Батырев А.В., Федотов П.И., Меркин А.А., Комаров А.А., Михайлов Ю.М., Данилов А.М., Митусова Т.Н., Окнина Н.Г., Калинина М.В. // Пат. РФ № 2422495. 2009.*
16. *Munos M., Moreno F., Morea J., Terradillos J. // J. Renew Energy. 2011. V. 36. № 11. P. 2918.*
17. *Хайрудинов И.Р., Журнов Б.С., Сидрачева И.И., Теляшев Э.Г. // Пат. РФ № 2426770. 2009.*

18. *Баулин О.А.* Автореф. дисс. ... канд. техн. наук., Уфимский гос. нефтяной технический университет. Уфа, 2006. 24 с.
19. *Hsu C.S., Robinson P.* Practical advances in petroleum processing. Springer Science & Business Media, 2007. V. 1. 543 p.
20. *Данилов А.М.* // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 3. С. 179 [Petroleum Chemistry. 2015. V. 55. № 3. P. 169].
21. *Гришина И.Н.* Физико-химические основы и закономерности синтеза, производства и применения присадок, улучшающих качество дизельных топлив. М.: Нефть и газ, 2007. 230 с.
22. *Башкатова С.Т., Гришина И.Н., Попова О.В., Винокуров В.А.* Межмолекулярные взаимодействия и механизм действия присадок в топливной дисперсной системе. М.: Изд. центр РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2011. 45 с.
23. *Башкатова С.Т.* Присадки к дизельным топливам. М.: Химия, 1994. 256 с.
24. *Данилов А.М.* Введение в химмотологию. М.: Техника, 2003. 464 с.
25. *Зандерман В.* Природные смолы, скипидары, таловое масло: химия и технология. Пер. с нем. М.: Лесная промышленность, 1964. 498 с.
26. *Пентегова В.А., Дубовенко Ж.В., Ралдугин В.А., Шмидт Э.Н.* Терпеноиды хвойных растений. Новосибирск: Наука, 1987. 97 с.
27. *Котова Н.С., Емельянов В.С., Тимофеева Г.В.* // Материалы Международ. науч.-практич. конф. "Нефтегазопереработка-2014". Уфа. 2014. С. 56.
28. *Овчинникова Т.Ф., Хвостенко Н.Н., Митусова Н.Т.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 1998. № 6. С. 20.
29. *Данилов А.М., Резниченко И.Д., Безгина А.М., Бочаров А.П., Окнина Н.Г., Левина Л.А., Волчатов Л.Г., Левушкина Л.В.* // Патент РФ № 2401861. 2010.
30. *Баженов В.П., Данилов А.М., Ермолаев М.В., Ковалев В.А., Митусова Т.Н., Финеллонова М.В., Чурзин А.Н.* // Патент РФ № 2289612. 2006.
31. *Баулин О.А., Рахимова З.Ф., Рахимов М.Н.* // Нефтегазовое дело. 2007. № 1. С. 1.
32. *Рахимов М.Н., Ишимяров М.Х., Рахимов Х.Х., Рогов М.Н., Баулин О.А., Чистов О.И.* // Патент РФ 2254357. 2005.
33. *Гуреев А.А., Азев В.С., Камфер Г.М.* Топлива для дизелей: свойства и применение. М.: Химия, 1993. 336 с.
34. *Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А., Валиев Д.З.* // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 10. С. 641.
35. *Каменищikov А.В., Гайле А.А.* // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технологического университета). 2015. Вып. 29 (55). С. 49.
36. *Митусова Т.Н.* // Мир нефтепродуктов. 2009. № 9–10. С. 6.
37. *Тертерян Р.А.* Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. М.: Химия, 1990. 226 с.
38. *Башкатова С.Т.* Присадки к дизельным топливам. М.: Химия, 1997. 232 с.
39. *Махматов Е.С.* // Вестник КазНТУ. 2010. № 4 (80). С. 619.
40. *Иванов В.И., Башкатова С.Т., Шапкин Л.Н., Левин А.А.* // Химия и технология топлив и масел. 1983. № 3. С. 19.
41. *Башкатова С.Т., Иванов В.И., Задорожная А.Н., Пастухова И.Н.* // Химия и технология топлив и масел. 1984. № 11. С. 10.
42. *Тертерян Р.А., Башкатова С.Т.* Депрессорные присадки к дизельным топливам. М.: ЦНИИТ-Энефтехим, 1987. 66 с.
43. *Lu Qing-Jie, Wu Yue, Liu Bin, Li Wei.* // Appl. Chem. Ind. 2008. V. 37. № 2. P. 195.
44. *Агаев С.Г., Глазунов А.М., Гультияев С.В., Яковлев Н.С.* Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив. Тюмень: ТюмГНГУ, 2009. 145 с.
45. *Xi Xiao-li, Qi Pan-lun, Wang Xi.* // Petrochemical Technology & Application. 2008. V. 26. № 3. P. 250.
46. *Yan Jian-hua, Gao Ya-li, Chi Yong* // Journal of Fuel Chemistry and Technology. 2004. V. 32. № 2. P. 165.
47. *Занд Х., Башкатова Т.С., Винокуров В.А.* // Технологии нефти и газа. 2012. № 2. С. 25.
48. *Капустин В.М.* Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. М.: КолосС, 2008. 232 с.
49. *Сафонов А.С., Ушаков А.И., Гришин В.В.* Химмотология горюче-смазочных материалов. М.: НПКИКЦ, 2007. 488 с.
50. *Тронов В.П.* Механизм образования смоло-парафиновых отложений и борьба с ними. М.: Недра, 1970. 192 с.
51. *Тертышная Е.В., Симонов Ю.Ю., Снежко Л.А.* // Вопросы химии и химической технологии. 2012. № 1. С. 94.
52. *Мухторов Н.Ш., Колокольников А.С., Чугунов М.А.* // Мир нефтепродуктов. 2013. № 9. С. 31.
53. *Кондрашова Н.К., Кондрашов Д.О., Вализ Насиф, Хасан Аль-Рекс С.Д., Попов С.В.* // Нефтегазовое дело. 2007. № 1. С. 1.
54. *An Xiu-lin, Lin Shu-feng, Li Qing-zhong* // J. Nat. Sci. Heilongjiang Univ. 2005. V. 22. № 4. P. 44.
55. *Яковлев Н.С., Агаев С.Г.* // Успехи современного естествознания. 2005. № 7. С. 173.
56. *Башкатова С.Т., Винокуров В.А.* // Технологии нефти и газа. 2009. № 2. С. 45.
57. *Ripple D.E., Karn J.L., Vargo D.M.* // Pat. USA 5202036 США. 1993. Diesel lubricants and methods.
58. *Зинина Н.Д., Симанская К.Ю., Павловская М.В., Гришин Д.Ф.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2014. Т. 49. № 8. С. 37.
59. *Сюняев З.И., Сюняев Р.З., Сафиева Р.З.* Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990. 226 с.
60. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Альянс, 2004. 464 с.
61. *Rickeard D.J., Ramsden A.W., Tompson N.D.* // Automot. Eng. 1998. V. 97. № 4. P. 33.
62. *Enhancing the gold flow behavior of diesel fuels* // SAE Spec publ. SP-1302. 1997. P. 139.

63. Лебедев С.Р., Макаров А.А., Лунева В.В. // Труды 25 ГосНИИ МО РФ. Вып. 51. М.: 25 ГосНИИ МО РФ. 1998. С.105.
64. Anastopoulos G., Lois E., Serdari A., Zanikos F., Stournas S., Kalligeros S. // Energy & Fuels. 2001. Т. 15. № 1. С. 106.
65. Чен Хань, Куи Зен, Хуалинь Линь, Пен Ван // Химия и технология топлив и масел. 2010. № 5. С. 18.
66. Раскулова Т.В., Тютрин Е.Г., Демина А.А. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2011. № 1. С. 22.
67. Lu Jun // Petrochem // Technol. and Appl. 2005. V. 23. № 5. P. 358.
68. Li Gao-ming, Ni Guang-di // Appl. Chem. Ind. 2011. V. 40. № 11. P. 1964.
69. Hongxi Zh., Chengxi X., Zhaohwi Ch. // Petrol Proc. & Petrochem. 2004. V. 35. № 9. P. 61.
70. Liao K.J., Zhai Y. // Pet. Sci. Technol. 1998. V. 16. № 5/6. P. 639.
71. Li Gao-ming, Ni Guang-di // Appl. Chem. Ind. 2011. V. 40. № 11. P. 964.
72. Андрюхова Н.П., Ермолаев М.В., Ковалев В.А., Финелорова М.В. // Мир нефтепродуктов. 2010. № 1. С. 16.
73. Мухторов Н.Ш. Автореферат дис. ... канд. технич. наук. М.: ВНИИ НП, 2009. 25 с.
74. Malcolm A. Kelland Production Chemicals for the Oil and Gas Industry, Second Edition London: Taylor & Francis Group. LLC, 2014. 454 p.
75. Chunshan Song // Catalysis Today. 2003. V. 86. P. 211.
76. Азев В.С., Кузнецова Л.Н. Сохранение качества моторных топлив при подземном хранении. М.: Хими, 1984. 192 с.
77. Курамшин Э.М., Имашев У.Б. Окисление и стабилизация дизельных топлив. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1995. 141 с.
78. Большаков Г.Ф., Гулин Е.И., Торичнев Н.Н. Физико-химические основы применения моторных, реактивных и ракетных топлив. М.: Химия, 1965. 275 с.
79. Новоселов Ю.Н., Рыжов В.В., Суслов А.И. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. № 19. С. 40.
80. Денисов Е.Т. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 6. С. 1090.
81. Данилов А.М. // Нефтехимия. 1992. Т. 32. № 4. С. 374. [Petrol. Chemistry. 1992. V. 32. № 4. P. 374].
82. Данилов А.М., Ратькова М.Ю., Митусова Т.Н., Пережигина И.Я., Сенекина А.М., Голубева И.А., Вишнякова Т.И., Пантух Б.И. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1992. № 5. С. 10.
83. Зинина Н.Д., Зинин В.Д., Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. // Технологии нефти и газа. 2013. № 3. С. 9.
84. Зинин В.Д., Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. // Технологии нефти и газа. 2013. № 4. С. 15.
85. Зинин В.Д., Панова А.Ю., Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. // Материалы Международной научно-практической конференции “Нефтегазопереработка-2009”. Уфа. 2009. С. 143.
86. Chunshan Song, Xiaoliang Ma // Applied Catalysis B: Environmental. 2003. V. 41. P. 207.
87. Dyroff G.V. Manual on Significance of Tests for Petroleum Products. 5th ed. Philadelphia: ASTM, 1989. 169 p.
88. Денисов Е.Т. Окисление и стабилизация реактивных топлив. М.: Химия, 1983. 269 с.
89. Zinin V.D., Zinina N.D., Shchepalov A.A., Grishin D.F. Abstracts of the XIX Mendeleev Congress of General and Applied Chemistry. Volgograd. 2011. V. 4. P. 227.
90. Зинин В.Д., Романовская А.Б., Зинина Н.Д., Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. Материалы международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии. Баку. 2012. С. 235.
91. Курамшин Э.М., Имашев У.Б. // Башкирский химический журнал. 2012. Т. 19. № 3. С. 8
92. Сирота Т.В., Касакина О.Т. // Нефтехимия. 1994. Т. 34. № 5. С. 467.
93. Билялов С.Б., Мовсум-Задэ М.М., Гасанова Е.Т., Газан-Задэ Л.Г., Мехдиева С.А. // Нефтехимия. 1992. Т. 32. № 3. С. 255.
94. Young C.L., Fogg P.G.T. Ammonia, Amines, Phosphine & Arsine. Oxford : Pergamon, 1985. 768 p.
95. Егоркин Ю.Б., Башкатова С.Т. // Управление образованием. 2010. Т. 6. № 4. С. 265.
96. Зинина Н.Д., Тимашова А.Л., Павловская М.В., Гришин Д.Ф. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 399. [Petroleum Chemistry. 2014. V. 54. № 5. P. 392].
97. Зинина Н.Д., Зинин В.Д., Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. Материалы международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии. Баку. 2012. С. 236.
98. Зиннатуллина Г.М., Гумерова Э.Т. Тез. докладов Международной научно-практической конференции “Наука. Технология. Производство – 2013”. Салават: Уфимский нефтяной технический университет. 2013. С. 26.
99. Егоркина Ю.Б., Башкатова С.Т. // Технологии нефти и газа. 2012. № 1. С. 30.
100. Заварухина Ю.Б., Смирнова Л.А., Башкатова С.Т. // “Химия и технология топлив и масел”. 2008. № 1. С. 20.
101. Zavarukhina Yu.V., Grishina I.N., Bashkatova S.T., Kolesnikov I.M. Preprints of 18 International Congress of Chemical and Process Engineering. CHISA. 2008. P. 243.
102. Zavarukhina Yu.V., Grishina I.N., Bashkatova S.T., Kolesnikov I.M. Preprints of 18 International Congress of Chemical and Process Engineering. CHISA. 2008. P. 251.
103. Гришина И.Н., Башкатова С.Т., Эррера Л., Колесников И.М. // Химия и технология топлив и масел. 2007. № 3. С. 25.
104. Topsoe H., Knudsen K.G., Byskov L.S., Norskov J.K., Clausen B.S. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1999. V. 121. P. 13.
105. Song C., Ma X. // International J. of Green Energy. 2004. Т. 1. № 2. С. 167.