

ЭФФЕКТИВНЫЕ СМАЗКИ НА ОСНОВЕ МЕТИЛОЛЕАТА ДЛЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА СО СВЕРХНИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЫ[#]

© 2022 г. Н. Sruthi¹, U. K. Dalimba^{1,*}, P. Hegde², M. G. Manjunatha², V. Nandakumar²

¹ *Organic and Materials Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, National Institute of Technology Karnataka, Srinivasnagar, Mangaluru, 575025 India*

² *Research and Development (R&D) Division, Mangalore Refinery and Petrochemicals Ltd (MRPL), Mangalore, 575030 India*

*E-mail: udayaravi80@gmail.com; udayakumar@nitk.ac.in

Поступила в редакцию 12 октября 2021 г.

После доработки 24 июля 2022 г.

Принята к публикации 14 октября 2022 г.

Синтезирована новая серия присадок на основе метилолеата для улучшения смазывающей способности дизельного топлива со сверхнизким содержанием серы (ULSD). На первой стадии метилолеат эпокси-дировали смесью муравьиной кислоты и пероксида водорода. Затем эпоксид подвергли этерификации различными длинноцепочечными (алкильные группы C₄–C₁₈) органическими кислотами с получением диэфиров. Смазывающие свойства синтезированных диэфиров изучали путем их дозирования в ULSD в концентрации 300 ppm (масса/объем). Среди них сложный диэфир, полученный из стеариновой кислоты (LAMOSA), продемонстрировал наилучшее увеличение смазывающей способности в указанной концентрации. Спектры сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) пробы на высокочастотной возвратно-поступательной установке (HFRR) подтверждают наличие взаимодействия металл–кислород, поддерживающего способность LAMOSA к снижению трения. Показано, что диэфиры, полученные из метилолеата, являются многообещающими материалами для использования в качестве смазывающих присадок в дизельном топливе со сверхнизким содержанием серы (ULSD).

Ключевые слова: дизельное топливо со сверхнизким содержанием серы, присадки для улучшения смазывающей способности, метилолеат, высокочастотная возвратно-поступательная установка, диаметр пятна износа

DOI: 10.31857/S0028242122060235, **EDN:** NTDJZL

В последние годы усилилось негативное влияние на экологию выбросов при эксплуатации автотранспортных средств. В связи с этим такие страны, как США, страны ЕС, Китай и Индия приняли строгие меры по сокращению выбросов, одной из которых являлось введение норм на условное топливо. Так, в 2009 г. был принят европейский стандарт на технические характеристики (Euro

VI) для дизельного топлива. Впоследствии другие развивающиеся страны также ввели аналогичные нормы технических характеристик топлива [1–4]. В спецификации дизельного топлива Euro VI максимально допустимый предел общего содержания серы составляет 10 мг/кг; топливо с такими характеристиками обозначается как дизельное топливо со сверхнизким содержанием серы (ULSD). Большинство нефтеперерабатывающих заводов во всем мире производят ULSD, используя процесс каталитической гидродесульфуризации. Он позволяет устранить высокие концентрации серосодержащих и следы кислород- и азотсодержащих поляр-

[#] Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0028242122060235 для авторизованных пользователей.

ных соединений в топливе [5]. Однако вследствие этого топливо ULSD теряет свои смазывающие свойства, а система топливного насоса испытывает трение, которое приводит к выходу двигателя из строя из-за износа. Добавление присадки, улучшающей смазывающую способность, помогает снизить трение между металлическими частями топливного насоса, что уменьшает влияние потери смазывающей способности [6–8]. За последние два десятилетия было предпринято несколько попыток получить эффективные присадки, повышающие смазывающую способность, такие как карбоновые кислоты, азотсодержащие соединения (амины и амиды жирных кислот), а также природные или синтетические сложные эфиры, которые считаются хорошими усилителями смазывающей способности для ULSD [9–11]. В работе Claydon [6] отмечается, что димерные кислоты взаимодействуют со смазочными материалами в топливных насосах высокого давления посредством кислотно-щелочных реакций и неблагоприятно воздействуют на работу двигателя, в основном за счет засорения фильтра. Нейтральные присадки, напротив, не создают таких проблем для двигателя. Присадки с разветвленными кислородсодержащими группами эффективно улучшают смазывающую способность при смешивании с ULSD даже при низких уровнях концентрации [12]. Полярные группы и разветвленные алкильные цепи смазочных присадок эффективно минимизируют прямой контакт между металлическими поверхностями топливного насоса за счет образования тонкого защитного слоя между поверхностями [13–15]. В некоторых исследованиях установлено, что алкиловые эфиры жирных кислот с разветвленной цепью и аминокислотные производные метилолеата усиливают смазывающую способность ULSD [14, 16]. В работе Jumat et al. [17] синтезированы сложные эфиры на основе олеиновой кислоты, которые продемонстрировали хорошие смазывающие свойства, а также высокое качество депрессорной присадки при температуре застывания. Ввиду этого метилолеат со сложноэфирной частью на конце углеводородной цепи является многообещающим прекурсором. Ожидается также, что диэфиры, полученные из метилолеата, проявят повышенную смазывающую способность. В настоящем исследовании осуществлен синтез новых диэфиров на основе метилолеа-

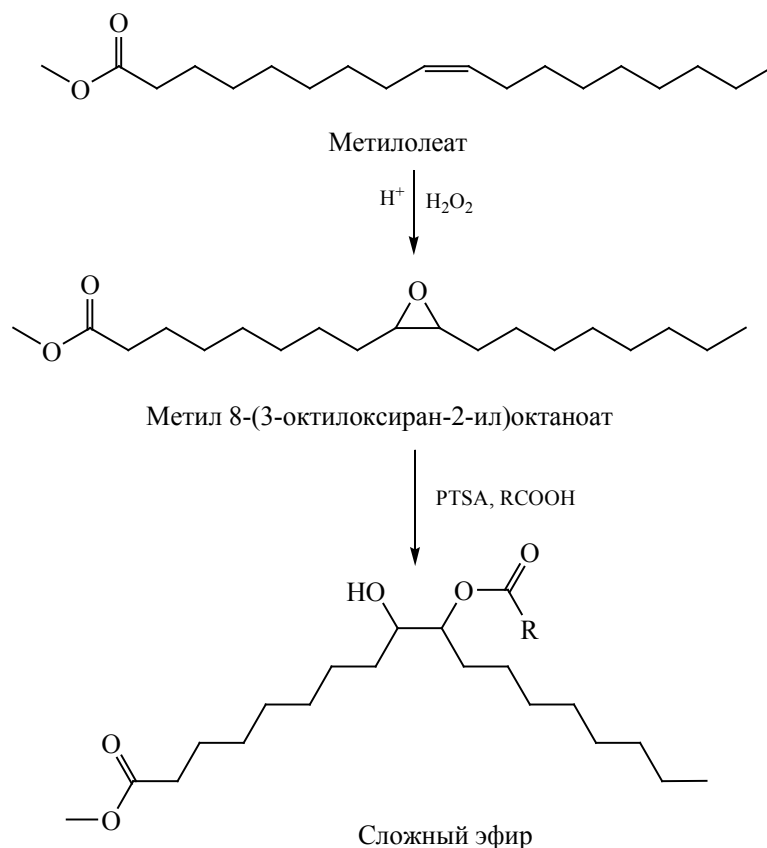
та (LAMOR), дана оценка их смазывающих свойств и рассмотрен механизм смазывающего действия на поверхность металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Метилолеат (Sigma-Aldrich, 70%), перекись водорода (30%-й раствор), муравьиная кислота (Merck, 89–91%, Emplura), гексаны (Spectrochem, 99%), ацетон (Spectrochem, puriss AR), бикарбонат натрия (Loba, 99.7%), безводный сульфат натрия (SRL, особо чистый AR), PTSA (Merck, Emplura), карбоновые кислоты (Sigma Aldrich). Все растворители и другие химические вещества использовали в том виде, в каком они были получены, без дополнительной очистки.

Контрольно-измерительные приборы. Хроматограммы и масс-спектры соединений регистрировали с использованием газового времяпролетного (TOF) масс-спектрометра Leco, Pegasus GCXGC с модуляцией жидким азотом. Оценка смазывающих свойств топлива проводилась с помощью высокочастотной возвратно-поступательной установки (PCS Instruments). Спектры ^1H и ^{13}C ядерного магнитного резонанса (ЯМР) регистрировали на ЯМР-спектрометре JEOL. Для подтверждения присутствия различных функциональных групп в соединениях использовали инфракрасный спектрофотометр с преобразованием Фурье (FTIR) Bruker (Alpha) KBr/ATR. Изношенную поверхность шарика анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-7610F plus с автоэлектронной эмиссией (SEM), Japan electron optics laboratory Co. Ltd, Япония. Состав и химическое состояние изношенной поверхности шариков анализировали с помощью энергодисперсионного спектрометра X max^N (80) (Oxford EDS, Aztec 4.0 UK).

Синтез присадок на основе метилолеата, улучшающих смазывающую способность топлива. Эпоксидирование метилолеата проводили по методике, описанной в [18] (схема). Метилолеат (120.0 г, 0.4 моль) помещали в колбу RB объемом 1000 мл, снабженную верхнеприводной мешалкой; колбу охлаждали в бане со льдом. Затем к охлажденному метилолеату добавляли муравьиную кислоту (112 мл, 3 моль). После этого вводили по каплям 30%-й раствор пероксида водорода (64 мл, 2.7 моль) в течение примерно 5 мин, непрерывно



R = C₁₇H₃₃ (олеиновая кислота): LAMOOOLA; C₁₇H₃₅ (стеариновая кислота): LAMOSASA; C₁₅H₃₁ (пальмитиновая кислота): LAMOPASA; C₁₃H₂₇ (миристиновая кислота): LAMOMASA; C₁₁H₂₃ (лауриновая кислота): LAMOLASA; C₉H₁₉ (каприновая кислота): LAMOCASA; C₇H₁₅ (2-этилгексановая кислота): LAMO2EHA; C₇H₁₅ (октановая кислота): LAMOOA; C₅H₁₁ (гексановая кислота): LAMOHA; C₄H₉ (пентановая кислота): LAMOPEA; C₃H₇ (масляная кислота): LAMOVA.

Схема. Получение присадок на основе метилолеата (LAMOR) для улучшения смазывающей способности ULSD.

контролируя температуру раствора. Затем реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 5 ч. Образовавшийся густой грязно-белый осадок отфильтровывали посредством вакуумной фильтрации, промывали избытком деминерализованной воды, а затем *n*-гексаном. Осадок сушили под вакуумом, выход продукта – эпоксирированного метилолеата (ЕРМО) составил 90%.

Общая методика этерификации ЕРМО. К смеси ЕРМО (6 г, 0.02 моль), *n*-толуолсульфокислоты (PTSA) (1 г, 0.006 моль) и толуола (10 мл) добавляли соответствующее количество органической кислоты (0.02 моль). Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 8 ч. После

завершения реакции смесь охлаждали до комнатной температуры и оставляли на 3 ч. Далее смесь экстрагировали этилацетатом, после чего промывали органический слой деминерализованной водой (200 мл), а затем 5%-м раствором бикарбоната натрия (200 мл). Органический слой фильтровали через сульфат натрия, а растворитель выпаривали с использованием роторного испарителя и получали продукт, который был назван LAMOR (где R соответствует разным группам жирных кислот). Синтезированные продукты были охарактеризованы с использованием методов газовой хроматографии – масс-спектрометрии (ГХ-МС), ИК-Фурье-спектроскопии ¹H ЯМР и ¹³C ЯМР.

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ

Метод оценки с использованием HFRR. Для изучения влияния вновь синтезированных диэфиров на смазочные характеристики ULSD использовали высокочастотную возвратно-поступательную установку (HFRR) для оценки смазочных свойств на основе стандартного метода ASTM D 6079-18 (вибратор с частотой 50 Гц, длина хода 1 мм, весовая нагрузка 200 г, проба 2 мл, температура 60°C, продолжительность испытания 75 мин) [19–23]. Путем измерения (в направлении X и Y , мкм) длины следа износа, образующегося на поверхности испытательного стального шарика, можно рассчитать значение WSD (диаметр пятна износа) с помощью уравнения $WSD = (X + Y)/2$ мкм. Первоначально измеряли значение WSD для чистого ULSD. Затем к ULSD добавляли синтезированный диэфир в двух разных концентрациях и оценивали значение WSD смеси. Максимальный предел значения смазывающей способности, допускаемый Стандартами выбросов ступени Бхарата (BS VI) для ULSD составляет 460 мкм. Таким образом, значение WSD, меньшее или равное 460 мкм при 60°C, приемлемо для смесей диэфир–ULSD. Размер следа износа напрямую связан со смазочными свойствами пробы. Соответственно, анализ смазывающей способности проводили с чистым ULSD и смесями диэфир–ULSD при уровне смешивания 300 ppm. Смазывающую способность смесей оценивали с помощью высокочастотной возвратно-поступательной установки HFRR, которая приводится в действие электромагнитным генератором. Трение и износ измеряли в условиях граничной смазки с использованием сильно нагруженного контакта шарик–диск. Шарик, находящийся сверху, совершает высокочастотные возвратно-поступательные движения с коротким ходом под определенной нагрузкой; диск, находящийся снизу, зафиксирован в масляной камере. Шарик из твердой стали скользит по диску из более мягкой стали, а контактная часть шарика и диска полностью погружена в испытываемое дизельное топливо. По результатам испытаний в HFRR для каждого вида дизельного топлива были получены значения WSD и коэффициента трения (CoF). Считается, что дизельные смеси с меньшими значениями WSD и CoF обладают лучшей смазывающей способностью.

Подготовка пробы. LAMOR (0.003 г) взвешивали в стандартной колбе объемом 10 мл. К нему добавляли 5 мл ULSD и обрабатывали смесь ультразвуком в течение 3 мин. Затем доводили раствор до метки, доливая ULSD, и тщательно встряхивали. Эту пробу смешанного сырья использовали для проведения анализа в HFRR. Растворы смесей LAMOSA и ULSD с уровнями смешивания 150, 200 и 600 ppm готовили в соответствии с той же процедурой путем взвешивания 0.0015, 0.002 и 0.006 г пробы LAMOSA соответственно в стандартной колбе объемом 10 мл. По окончании испытания шарик вынимали из установки HFRR и тщательно промывали ацетоном для удаления пятен. Затем измеряли диаметр пятна износа с помощью оптического микроскопа со 100-кратным увеличением. Регистрировали коэффициент трения и толщину пленки в процентах.

Анализ поверхности следа износа. Для изучения механизма действия смазывающей способности анализировали изношенную поверхность шарика с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM), при ускоряющем напряжении 20 кВ, в результате были получены микрофотографии поверхности при 100-кратном увеличении. Состав и химическое состояние изношенной поверхности шариков анализировали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS).

Методы анализа физико-химических параметров дизельного топлива. Помимо требований к эффективности смазочного материала, присадка, улучшающая смазывающую способность, не должна влиять на основные характеристики дизельного топлива, такие как устойчивость к окислению, кислотное число, кинематическая вязкость, температура застывания и температурный интервал отбора фракций. Испытания физико-химических параметров смешанных проб проводили по стандартам, принятым в Индии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурная характеристика эпоксиметилолеата. Превращение метилолеата (МО) в эпоксиметилолеат (ЕРМО) было подтверждено масс-спектрами двумерной газовой хроматографии (GCXGC-MS). Чистота МО по результатам

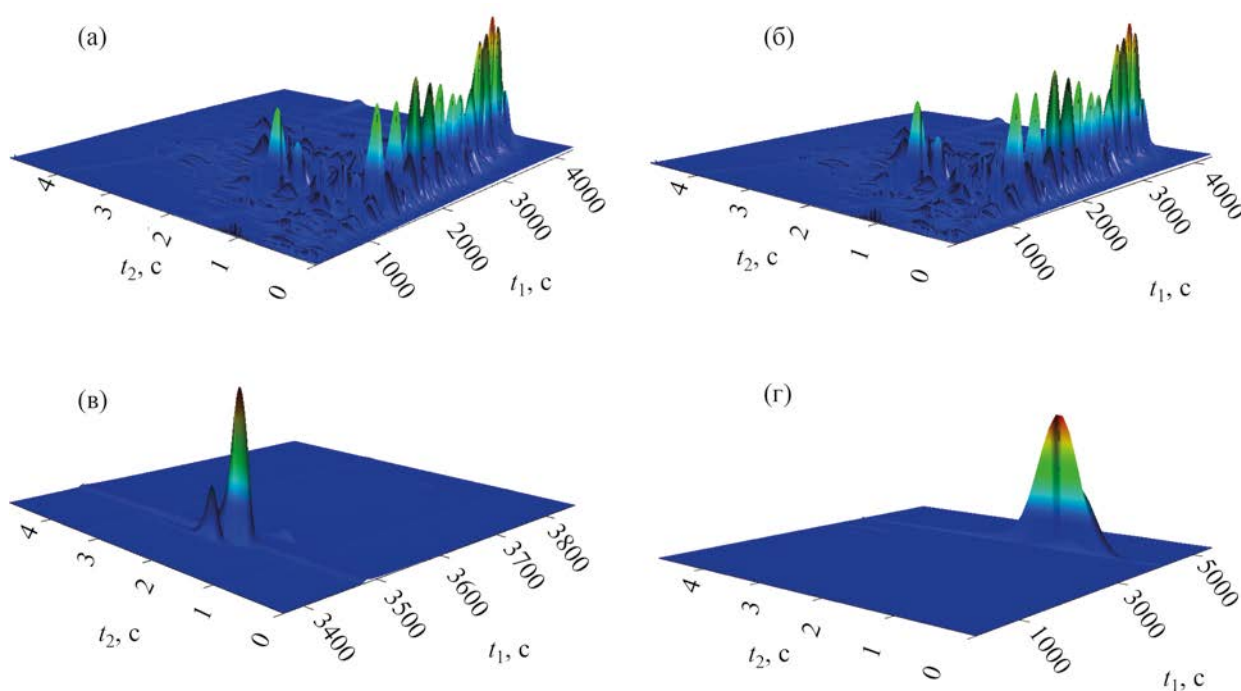


Рис. 1. Двумерная хроматограмма: а – чистого ULSD; б – смеси ULSD с LAMOSA (200 ppm); в – МО; г – ЕРМО (t_1 – длительность первого измерения, t_2 – длительность второго измерения).

газовой хроматографии (GC) составляет 70%, а основными примесями являются метиловый эфир гексадекановой кислоты, метиловый эфир додекановой кислоты и метилстеарат. При преобразовании МО в ЕРМО эти примеси удаляются во время промывки водой/гексаном, поэтому в качестве основного продукта реакции эпоксицирования был получен чистый ЕРМО. Данные масс-спектра также подтверждают успешное превращение МО в ЕРМО (см. Дополнительные материалы, рис. S1 и S2). Пик при m/z 312.33 соответствует молекулярному иону ЕРМО. Двумерные хроматограммы, полученные для чистого ULSD, смешанного ULSD (LAMOSA 200 ppm), МО и ЕРМО, показаны на рис. 1а–г соответственно. ULSD содержит парафины, нафтен и ароматические соединения (рис. 1а), поэтому на хроматограмме не наблюдались сигналы полярных компонентов. Но на двумерной хроматограмме для LAMOSA (200 ppm) и смеси ULSD особых изменений не обнаружено (рис. 1б). В случае МО отмечены несколько пиков, связанных с присутствием примесей, как упоминалось ранее.

При этом для ЕРМО (рис. 1г) наблюдали одну четкую хроматограмму, которая дополнительно подтверждает успешное преобразование МО в ЕРМО, а также уровень чистоты ЕРМО (98%).

Структурная характеристика присадок, улучшающих смазывающую способность (LAMOR). Все приготовленные присадки, повышающие смазывающую способность, очищали колоночной хроматографией с использованием смеси этилацетат : гексан (40 : 60) в качестве подвижной фазы и силикагеля 100–200 меш в качестве неподвижной. Очищенные пробы были охарактеризованы с помощью методов ИК-Фурье- и ЯМР-спектроскопии, чтобы подтвердить их химическую структуру (ESI, см. Дополнительные материалы, рис. S3–S7). Спектральные данные очищенной LAMOSA приведены ниже.

LAMOSA. Выход: 82%. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3), δ (ppm): 5.25 (с, гидроксильный протон), 4.98–4.81 (t, 1H), 4.11–4.08 (t, 1H), 3.64 (s, 3H, OCH_3), 2.33–2.05 (m, 4H), 2.07–1.40 (m, 10H), 1.60–1.24 (m, 46H), 0.87–0.84 (m, 6H). ИК-Фурье (KBr,

Таблица 1. Смазывающая способность чистого ULSD, чистого MO и смеси LAMOR–ULSD при дозированной концентрации 300 ppm, исследованная на установке HFRR при 60°C

Идентификатор пробы	Диаметр пятна износа (WSD), мкм			Результат	
	шарик, в направлении X	шарик, в направлении Y	среднее значение	пленка, %	коэффициент трения
Чистое ULSD	534	470	502	13	0.846
Чистый MO	521	449	485	16	0.591
LAMOOLA	458	382	420	26	0.284
LAMOSA	413	362	388	34	0.253
LAMOPA	436	372	404	29	0.256
LAMOMA	421	405	413	26	0.280
LAMOLA	415	409	412	24	0.286
LAMOSA	480	418	449	22	0.290
LAMOOA	440	392	416	21	0.296
LAMO2ENA	438	400	419	20	0.290
LAMOHA	470	400	435	19	0.294
LAMOPEA	445	429	437	18	0.299
LAMOVA	470	382	426	17	0.300

см⁻¹): 3473 (OH), 2930, 2860, 1725 (C=O из сложного эфира), 1469, 1362, 1253, 1177, 1055 и 729. ¹³C ЯМР (400 МГц, CDCl₃), δ (ppm): 173.79, 173.39, 77.35, 77.03, 76.71, 76.29, 74.53, 73.58, 72.5, 60.14, 51.40, 34.35, 34.29, 33.98, 33.92, 33.57, 33.48, 31.88, 31.83, 30.69, 29.65, 29.47, 29.41, 29.32, 29.17, 29.10, 29.05, 28.88, 26.01, 25.63, 25.38, 25.06, 24.86, 24.69, 22.62, 14.18 и 14.05.

Сигнал протона карбоновой кислоты (–COOH) не наблюдался в спектрах ¹H ЯМР LAMOR, что подтверждает отсутствие каких-либо примесей жирных кислот в конечном продукте. Синглетный пик в диапазоне 4.96–5.25 ppm, соответствующий гидроксильному (–OH) протону, указывает на моноэтерификацию эпоксидного кольца. Протоны –OCH₃ сложноэфирной группы появляются в виде синглета в районе 3.6 ppm вместе с другими характерными пиками алкильных цепей. Анализ очищенных продуктов методом ¹³C ЯМР дополнительно подтвердил образование ожидаемых продуктов реакции, при этом в спектрах не наблюдалось пиков свободных карбоновых кислот. Пики в диапазоне 173.7–174.3 ppm соответствуют карбонильным атомам углерода сложноэфирной группы. В ИК-Фурье-спектрах LAMOR наряду с другими характерными пиками обнаружена интенсивная полоса в диапазоне 1725–1738 см⁻¹, соответствующая

растяжению –C=O сложноэфирной группы, а также широкая полоса OH при 3500 см⁻¹. Для C=O кислотной группы никакой полосы поглощения не наблюдается, что указывает на чистоту конечного продукта.

Измерение смазывающей способности. Смазывающую способность каждой смешанной пробы анализировали на установке HFRR при 60°C. Добавление LAMOR (300 ppm) снижало значение WSD у ULSD, что свидетельствует об улучшении смазывающей способности; при этом значения WSD для смесей находятся в диапазоне 450–388 мкм, что ниже принятого предельного значения 460 мкм. Оптические микроскопические изображения следов износа на поверхности шариков, используемых для измерения смазывающей способности чистых ULSD и LAMOR, показаны на рис. 2. С увеличением длины углеродной цепи LAMOR смазывающая способность топлива повышается, WSD изношенной поверхности на шарике становится меньше с минимальными следами царапин на поверхности. Интересно отметить, что все LAMOR-производные при смешивании с ULSD (в концентрации 300 ppm) придавали топливу смазывающую способность с минимальным износом и образованием царапин на поверхностях. Следовательно, производные LAMOR действуют как эф-

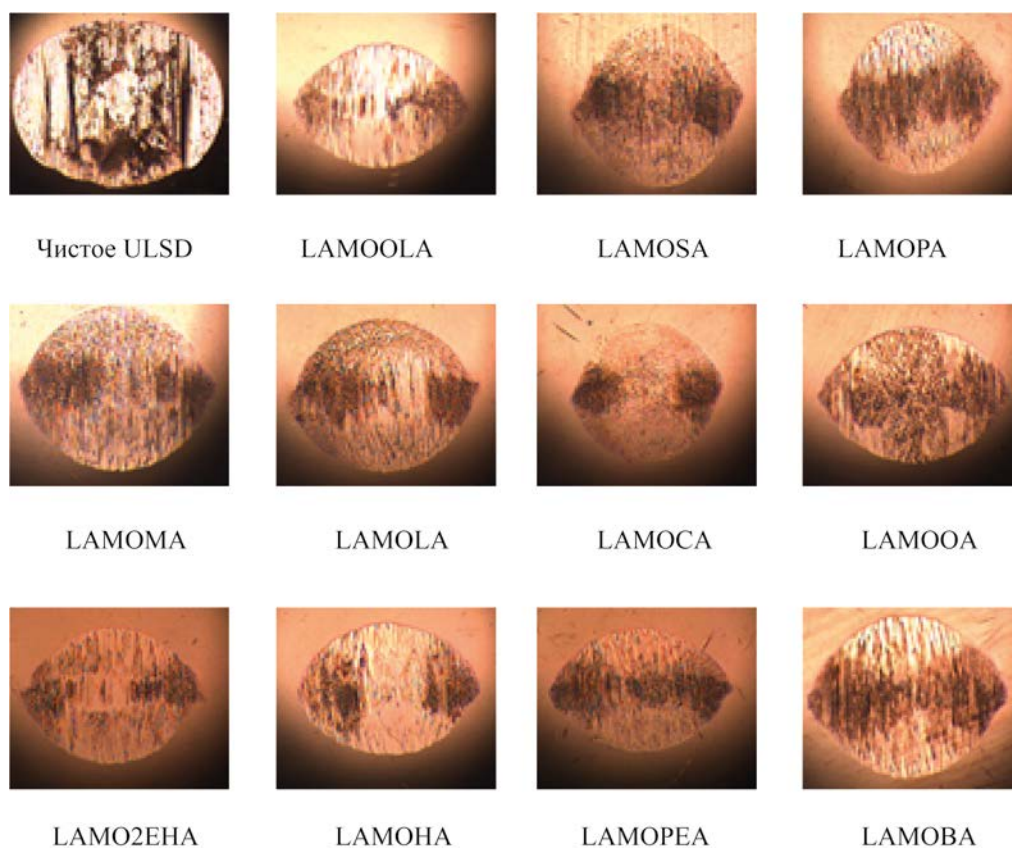


Рис. 2. Оптические микроскопические изображения износа и царапин для чистого ULSD и смесей LAMOR–ULSD (300 ppm).

эффективные противоизносные присадки на поверхности металла. Значения WSD для чистого ULSD, чистого MO и смесей LAMOR–ULSD приведены в табл. 1. Пленка, % – измеренная толщина тонкой пленки (в %), образованной между шариком и диском и содержащей топливо/топливную смесь.

Среди различных смесей LAMOR–ULSD наилучшее значение WSD наблюдалось у смеси с

LAMOSA в качестве присадки. Поэтому, для дальнейшего анализа была выбрана LAMOSA, смазывающую способность которой измеряли при различных концентрациях смеси: 600, 300, 200 и 100 ppm. Результаты представлены в табл. 2. Оптические микроскопические изображения износа и царапин для чистых смесей MO и LAMOSA–ULSD приведены на рис. S8 (см. Дополнительные материалы). Графики коэффициента трения и толщины

Таблица 2. Смазывающая способность LAMOSA при различных концентрациях смеси, исследованная на установке HFRR при 60°C

Концентрация смеси LAMOSA, ppm	Диаметр пятна износа (WSD), мкм			Результат	
	шарик, в направлении X	шарик, в направлении Y	среднее значение	пленка, %	коэффициент трения
100	475	464	470	10	0.352
200	460	440	450	15	0.320
300	413	362	388	34	0.253
600	379	317	348	50	0.218

Проба при 60°C

Инструментальные измерения

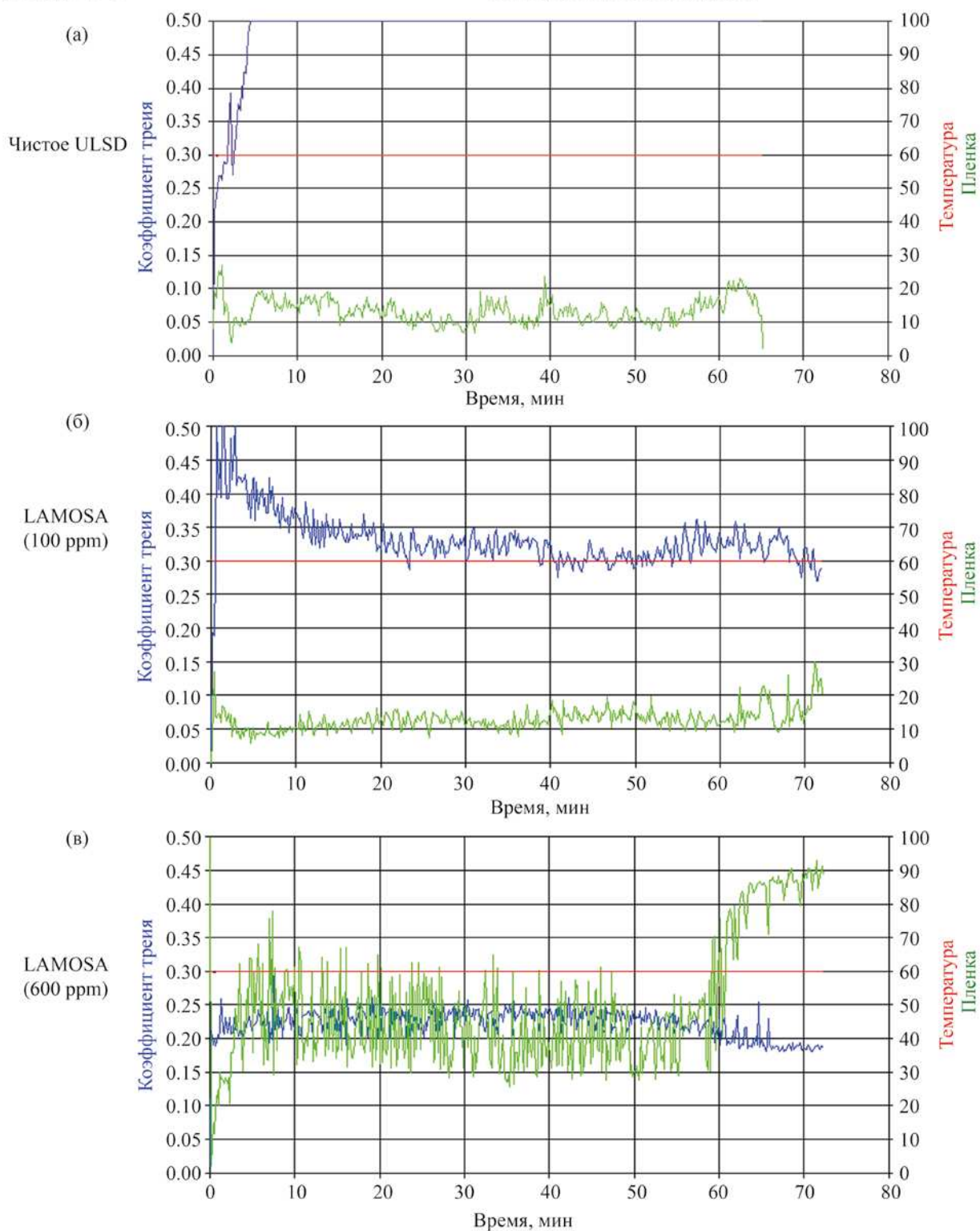


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения (синяя кривая) и толщины пленки (зеленая кривая) в % от времени (мин), полученная с использованием установки HFRR для чистого ULSD (а) и смесей LAMOSA–ULSD 100 ppm (б) и 600 ppm (в). На всех частях этого рисунка: красная линия – температура; синяя кривая – коэффициент трения; зеленая кривая – пленка (толщина пленки, %).

Таблица 3. Свойства чистого ULSD и смеси ULSD с LAMOSA (200 ppm)

№ пробы	Параметр	Метод испытания	Техническая характеристика	Результат испытаний	
				чистое ULSD	топливная смесь
1	Кислотность, общая, мг КОН/г, макс.*	ASTM D 974	0.2	0.039 КОЕ/г	0.13 КОЕ/г
2	Цетановый индекс смеси, мин.*	IP 380	46	56.1	56.0
3	Температура застывания, °С, макс.*	ASTM D 5950	3 для зимнего периода, 15 для летнего периода	-33	-33
4	Испытание на коррозию медной полоски в течение 3 ч при температуре 50°С	ASTM D 130	Не хуже, чем № 1	№ 1	№ 1
5	Перегонка, извлечение 95%, объем/объем, извлечение, °С, макс.*	ASTM D 86	360, макс.	344.5	343.5
6	Температура воспламенения, °С, мин.*	IP 170	35, мин.	>100	>100
7	Кинематическая вязкость, сСт при 40°С	ASTM D 445	2.0–4.5	3.051	3.058
8	Плотность при 15°С, кг/м ³	ASTM D 4052	810–845	839.7	839.8
9	Общая концентрация серы, мг/кг, макс.*	ASTM D 5453	10	2.4	3.1
10	Смазывающая способность, WSD при 60°С, мкм, макс.*	ASTM D 6079-18	460	502	450
11	Устойчивость к окислению, г/м ³ , макс.*	ASTM D 2274	25	8.8	12.5
12	Предельная температура закупорки холодного фильтра (CFPP), °С	ASTM D 6371	6 для зимнего периода, 18 для летнего периода	-16	-16

* макс. – максимально допустимое значение, мин. – минимально допустимое значение.

пленки (%), полученные в установке HFRR для чистых смесей ULSD и LAMOSA–ULSD (600 и 100 ppm), приведены на рис. 3, а графики для смесей двух других концентраций на рис. S9 (Дополнительные материалы).

В соответствии с приведенными выше данными (рис. 3), по мере увеличения концентрации LAMOSA в смеси трение между металлическими поверхностями снижается. Благодаря этому уменьшается WSD, а значит LAMOSA является эффективным средством, улучшающим смазывающую способность применительно к ULSD. Интересно отметить, что при низкой концентрации смеси (200 ppm) значение WSD ниже принятого значения 460 мкм, это является дополнительным преимуществом с точки зрения коммерческого использования присадки.

Зависимость свойств дизельного топлива от наличия новых присадок Чтобы изучить влияние новых присадок, улучшающих смазывающую способность, на другие свойства дизельного топлива, были определены несколько ключевых параметров топливных смесей, таких как температура застывания, коррозия меди, устойчивость к окислению и т. д. Результаты этих измерений для чистого ULSD и топливной смеси (200 ppm LAMOSA) приведены в табл. 3.

Исследование ясно показывает, что добавление новой присадки, улучшающей смазывающие свойства, не влияет на другие свойства дизельного топлива. Однако смазывающая способность смеси ULSD с LAMOSA улучшается, что отражается в ее более низком значении WSD (450 мкм) по сравнению со значением WSD у чистого ULSD (502 мкм).

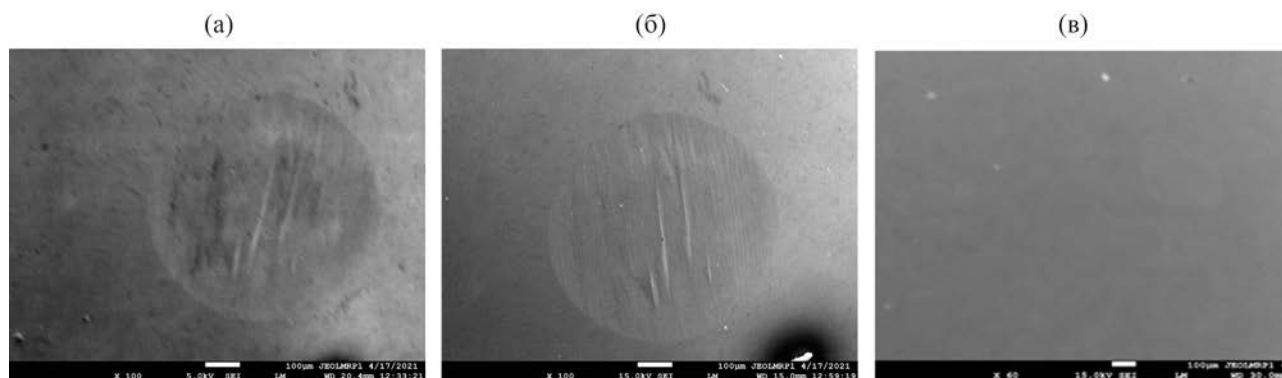


Рис. 4. SEM-изображения следов износа на шариках пар трения с использованием чистого ULSD (а) и смесей LAMOSA–ULSD 200 ppm (б) и 600 ppm (в).

Следовательно, смесь LAMOSA–ULSD соответствует требованиям Euro VI и BS VI.

АНАЛИЗ СМАЗЫВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПРИСАДОК

Исследование трибологических свойств присадок, улучшающих смазывающую способность на поверхности металла, является очень важной частью изучения этой способности. Морфологию изношенной поверхности пар трения анализировали с помощью методов SEM и EDS.

SEM-анализ следов износа. SEM-изображения следов износа на шариках пар трения представлены на рис. 4. На SEM-изображениях видно, что с увеличением концентрации LAMOSA в дизельной смеси значение WSD изношенной поверхности на шарике уменьшается, а царапины становятся тоньше и мельче. По-видимому, полярные компоненты в составе присадки улучшают смазывающую способность, поэтому LAMOSA легко адсорбируется на поверхности пар трения и образует слой защитной смазочной пленки. Наличие полярных компонентов в смазывающей присадке и формирование тонкой пленки способствуют уменьшению царапин на поверхности пар трения [24]. Кроме того, гидроксильные и сложноэфирные функциональные группы LAMOSA образуют участки активного кислорода, который связывается с поверхностью металла. В результате этого взаимодействия возникает тонкий слой, который позволяет избежать прямого контакта металла с металлом в парах трения. Таким образом, защитный слой LAMOSA

уменьшает трение на металлических поверхностях [25, 26].

EDS-анализ следа износа. Для изучения взаимодействия присадок с поверхностью металла в процессе трения, после испытания на установке HFRR был проведен EDS-анализ изношенной поверхности шариков. На ней были обнаружены три основных химических элемента: С – из дизельного топлива, О – из улучшающей смазывающую способность присадки и воздуха, Fe – из матрицы трения. EDS-спектры представлены на рис. 5. Содержание химических элементов С, О, Fe и Cr на поверхностях, испытанных с использованием различных смесей LAMOSA-ULSD, сравнивали с содержанием на поверхности, испытанной с чистым ULSD. Содержание кислорода на изношенных поверхностях, смазываемых топливной смесью, было выше, чем на поверхности, смазываемой чистым ULSD. Более высокое содержание кислорода в случае использования топливной смеси может быть связано с взаимодействием поверхности металла с кислородсодержащими функциональными группами сложного диэфира, что способствует образованию защитного смазочного слоя. Содержание кислорода на изношенной поверхности повышается с 4.3 до 9.1% при увеличении концентрации смеси от 100 до 600 ppm, что дополнительно способствует взаимодействию поверхности металла с диэфиром через кислородсодержащие функциональные группы. Схематически такое взаимодействие металлических поверхностей с диэфиром показано на рис. 6. Следовательно, можно сделать вывод, что

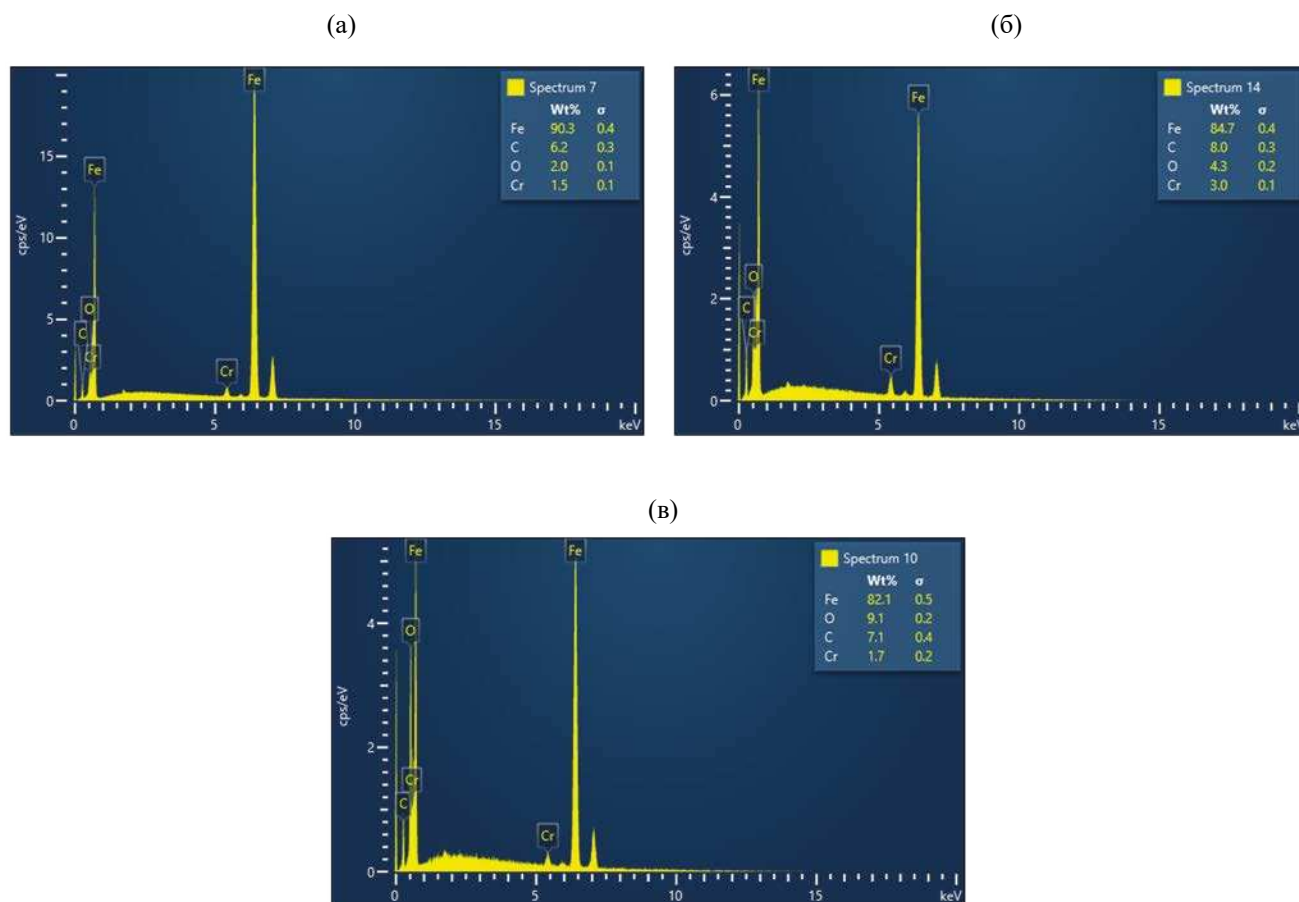


Рис. 5. EDS-спектры изношенных поверхностей с использованием чистого ULSD (а) и смесей LAMOSA–ULSD 100 ppm (б) и 600 ppm (в).

полярные функциональные группы, такие как –COOR и –ОН в этих молекулах, улучшают взаимодействие с поверхностью металла за счет образования тонкого защитного слоя. В связи с этим уменьшается взаимодействие металлических поверхностей друг с другом и, следовательно, снижается их трение, что приводит к улучшению смазывающего действия.

Таким образом, был выполнен двухстадийный синтез новой серии диэфиров на основе метилолеата (LAMOR). Полученные диэфиры эффективно улучшают смазывающую способность дизельного топлива со сверхнизким содержанием серы при низкой концентрации в смеси (300 ppm) за счет значительного уменьшения значений WSD и CoF

дизельного топлива. Сложный диэфир LAMOSA, полученный из стеариновой кислоты, продемонстрировал наилучшее улучшение смазывающих свойств – WSD 388 мкм при содержании 300 ppm. Интересно, что он сохраняет смазывающую способность даже при более низкой концентрации смеси – 200 ppm, значение WSD составляет 450 мкм, что меньше принятого допустимого значения (460 мкм). Кроме того, при смешивании с дизельным топливом LAMOSA обладает долгосрочной износостойкостью, не изменяет и не оказывает отрицательного влияния на физические и химические параметры дизельного топлива. Поглощение присадкой LAMOR через атом кислорода полярных функциональных групп на поверхности пар трения

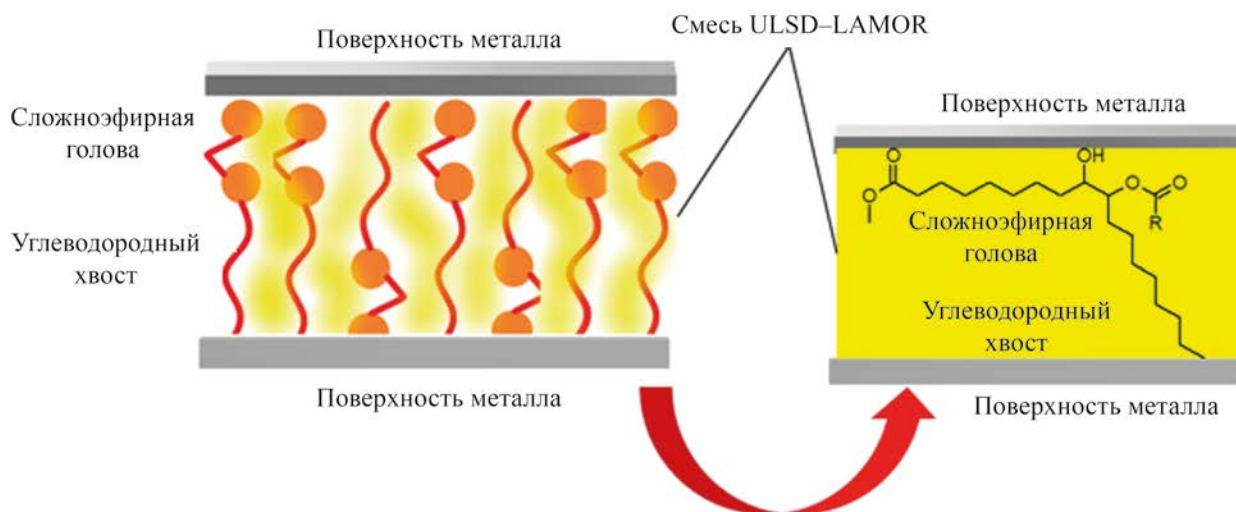


Рис. 6. Взаимодействие между поверхностью металла и LAMOR через действие кислородсодержащих функциональных групп при уменьшении диаметра пятна износа (WSD) на поверхности металла.

способствует образованию защитной пленки, улучшающей смазывающие свойства топливной смеси. Следовательно, присадки LAMOR являются перспективными для улучшения смазывающей способности дизельного топлива, а также снижения трения и износа дизельного двигателя.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность компании Mangalore Refinery and Petrochemicals Ltd (MRPL), Мангалор, Индия, за финансовую поддержку (грант № 4200006955-1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующих раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Н. Sruthi, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1966-3424>

U.K. Dalimba, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0493-878X>

P. Hegde, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9625-0562>

M.G. Manjunatha, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9187-2482>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. IS-1460:2017, BSVI diesel fuel specification.
2. EN 590, European diesel fuel specification.
3. GB 19147-2013, diesel fuel specification of China.
4. IS1460, Automotive diesel fuel specification of India.
5. *Srivastava S.P., Hancsok J.* Fuels and Fuel-Additives. John Wiley & Sons, Inc., 2014, 364 pp. <https://doi.org/10.1002/9781118796214>
6. *Claydon D.* The use of lubricity additives to maintain fuel quality in low sulphur diesel fuel // *Goriva i Maziva*. 2014. V. 53. № 4. P. 342–353. ISSN 0350-350X
7. *Barbour R.H., Rickeard D.J., Elliot N.G.* Understanding diesel lubricity // *SAE Int., Tech. Pap. Sers.* 2000. № 1. P. 1918. <https://doi.org/10.4271/2000-01-1918>
8. *Hsieh P.Y., Bruno T.J.* A perspective on the origin of lubricity in petroleum distillate motor fuels // *Fuel Process Technol.* 2015. V. 129. P. 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.08.012>
9. *Burgazli J.* ULSD – additive requirements and interaction. Proc. of the Int. Conf. on Stability: Handling and Use of Liquid Fuels, 10th, Tucson, AZ, United States, 2007, Oct. 7–11. P. burgaz1/1–burgaz1/9.
10. *Baek S.Y., Kim Y.W., Chung K., Yoo S.H., Kim N.K., Kim Y.J.* Synthesis of succinic acid alkyl half-ester derivatives with improved lubricity characteristics // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. P. 3564–3568. <https://doi.org/10.1021/ie202137r>
11. *Grishin D.F.* Depressant, antiwear, and antioxidant additives to hydrotreated diesel fuels with low and ultralow sulfur content (review) // *Pet. Chem.* 2017. V. 57. № 5. P. 813–825. 10.1134/S0965544117100097

12. Moser B.R. Preparation and evaluation of multifunctional branched diesters as fuel property enhancers for biodiesel and petroleum diesel fuels // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. P. 3262–3270. <https://doi.org/10.1021/ef500482f>
13. Hu Z., Zhang L., Li Y. Investigation of tall oil fatty acid as antiwear agent to improve the lubricity of ultra-low sulfur diesels // *Tribol. Int.* 2017. V. 114. P. 57–64. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2017.04.016>
14. Wang S., Shen J., Reaney M.J.T. Lubricity enhancing low-temperature diesel fuel additives // *J. Am Oil Chem. Soc.* 2012. V. 89. P. 513–522. <https://doi.org/10.1007/s11746-011-1932-7>
15. Liu Z., Li J., Knothe G., Sharma B.K., Jiang J. Improvement of diesel lubricity by chemically modified tung-oil based fatty acid esters as additives // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. P. 5110–5115. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00854>
16. Sammaiah A., Padmaja K.V., Kaki S.S., Prasad R.B.N. Multifunctional lubricant additives derived from natural amino acids and methyl oleate // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 77538–77544. <https://doi.org/10.1039/C5RA15239A>
17. Salimon J., Salih N., Yousif E. Improvement of pour point and oxidative stability of synthetic ester basestocks for biolubricant applications // *Arab. J. Chem.* 2012. V. 5. P. 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.09.001>
18. Bunker S.P., Wool R.P. Synthesis and characterization of monomers and polymers for adhesives from methyl oleate // *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* 2002. V. 40. P. 451–458. <https://doi.org/10.1002/pola.10130>
19. ASTM Annual Book of Standards, ASTM International, ASTM D-6079-99, Standard Test Method for Evaluating Lubricity of Diesel Fuels by the High-Frequency Reciprocating Rig (HFRR). West Conshohocken, PA, 1999.
20. Standard Test Method for Evaluating Lubricity of Diesel Fuels by the High-Frequency Reciprocating Rig (HFRR).
21. CEC F-06-A, The guideline for HFRR testing – Diesel fuel lubricity plates and balls specimens.
22. ISO 12156, Diesel fuel assessment of lubricity using the high-frequency reciprocating rig (HFRR).
23. IP 450, Diesel fuel assessment of lubricity using the high-frequency reciprocating rig (HFRR).
24. Zinina N.D., Timashova A.L., Pavlovskaya M.V., Grishin D.F. An antiwear additive for ultra low sulfur diesel fuel // *Pet. Chem.* 2014. V. 54. P. 392–396. <https://doi.org/10.1134/S0965544114050119>
25. Zhang Y., Zeng X., Wu H., Li Z., Ren T., Zhao Y. The tribological chemistry of a novel borate ester additive and its interaction with ZDDP using XANES and XPS // *Tribol Lett.* 2014. V. 53. P. 533–542. <https://doi.org/10.1007/s11249-013-0292-x>
26. Sharma B.K., Doll K.M., Erhan S.Z. Ester hydroxy derivatives of methyl oleate: Tribological, oxidation and low temperature properties // *Bioresour. Technol.* 2008. V. 99. P. 7333–7340. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.12.057>