

НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА ПРИСАДКИ К ТОПЛИВАМ (ОБЗОР)

© 2020 г. А. М. Данилов*, **

АО «Всероссийский институт по переработке нефти», Москва, 111116 Россия

*E-mail: dafi_pris@mail.ru,

**E-mail: DanilovAM@vniinp.ru

Поступила в редакцию 25.03.2019 г.

После доработки 28.09.2019 г.

Принята к публикации 14.10.2019 г.

Рассмотрена мировая ситуация в области присадок, обеспечивающих выработку стандартных топлив на нефтеперерабатывающих заводах. Отмечено, что принципиальные задачи по созданию ассортимента основных присадок решены. Вместе с тем появились новые факторы, влияющие на исследование в этом направлении. Серьезной альтернативой присадкам становятся некоторые процессы переработки нефтяного сырья, решающие те же задачи, что и присадки. Кроме того, новые технические решения в области конструкции и рабочего процесса двигателей предполагают введение присадок в топлива на местах их использования. Это требует от разработчиков присадок необходимого минимума знаний процессов нефтепереработки, а также инноваций в области конструкции двигателей и режимов их работы. Достаточный уровень технической грамотности требуется и от персонала, обслуживающего новую технику.

Ключевые слова: присадки к топливам, альтернативы присадкам к топливам, ввод присадок в топлива на местах применения

DOI: 10.31857/S0028242120020033

Столетняя история присадок к топливам [1] довольно отчетливо делится на периоды, характеризующиеся наибольшим интересом к тому или иному типу присадок. В 1920-е гг. это были антидетонационные присадки для авиационных и автомобильных бензинов, в 1930-е – антиоксиданты для нестабильных бензиновых фракций термокрекинга (высокооктановых по тому времени компонентов автомобильных бензинов), в 1950-е – депрессоры для дизельных топлив и т.д. Начало современному периоду было положено Всемирной топливной хартией, опубликованной впервые в 1998 г. и неоднократно переиздававшейся [2]. Хартия стала своеобразным ответом разработчиков двигателей и автомобилей на стандарты США, Японии и Европы, предъявляющие жесткие требования к выхлопным газам автомобилей. Встречные требования к качеству топлив были вполне обоснованными и заключались в отказе от вредных антидетонационных добавок к автомобильным бензинам, снижении содержания в топливах соединений серы, бензола, олефинов и ароматических углеводородов, особенно полициклических. Во многих случаях выработка топлива желаемого качества была невозможной или просто более дешевой при помощи присадок. На первый план вышли беззольные присадки и добавки, улучшающие антидетонационные свойства

бензинов, промоторы воспламенения, противозносные присадки для малосернистых дизельных топлив и вырос интерес к депрессорно-диспергирующим присадкам к дизельным топливам. Так был задан новый вектор развития этого направления на десятилетия вперед. Присадкам этого типа до сих пор посвящается основное количество оригинальных публикаций и обзоров.

В настоящее время можно с уверенностью заявить, что поставленные проблемы в той или иной степени решены. Аналитические публикации, в частности, обзоры [3, 4], лишь констатируют сложившуюся ситуацию, а экспериментальные работы в большей части посвящены решению отдельных проблем, важных для существующего производства, но не ставящих долгосрочных задач. Вместе с тем появились факторы, которые могут существенно повлиять на приоритеты в развитии исследований в области присадок к топливам.

Во-первых, совершенствуется нефтепереработка. Осваиваются новые процессы, позволяющие получать высококачественные компоненты топлив, что делает менее востребованными или вообще ненужными присадки того или иного назначения. Производители топлив с готовностью используют эту возможность, так как работа с присадками усложняет технологический про-

цесс, делает неизбежными элементы ручного труда, а в некоторых случаях нежелательна с экологической точки зрения.

Во-вторых, наступило время заботы о чистоте окружающей среды. Снижение эмиссии вредных продуктов сгорания сейчас в большой степени обеспечивается культурой эксплуатации техники и в несколько меньшей — конструкцией двигателя, работающего на нефтяных топливах, чем качеством самих топлив, которые практически исчерпали свои возможности. Последние конструкторские решения, такие как бензиновые двигатели с прямым впрыском или дизельные двигатели с рамповой системой подачи топлива (система Common Rail) поставили перед разработчиками новые задачи, решить которые, несмотря на рекламные уверения, полностью с помощью традиционных присадок, вероятно, невозможно.

Рассмотрим основные моменты.

АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ ПРИСАДКИ И ДОБАВКИ К АВТОМОБИЛЬНЫМ БЕНЗИНАМ

От соединений свинца, металлоценов и ароматических аминов человечество отказалось навсегда. Они выполнили свою роль. А для того, чтобы обеспечить необходимое октановое число автомобильных бензинов, в их состав, как правило, вовлекаются сравнительно безобидные оксигенаты. Но и они принесли с собой ряд проблем (токсичность, коррозионная агрессивность, летучесть, например метил-*трет*-бутилового эфира, МТБЭ и пр.). Впрочем, мы эти проблемы подробно рассматривать не будем, так как относим оксигенаты не к присадкам, а к компонентам топлив¹.

Оксигенаты успешно помогают обеспечить требуемые антидетонационные свойства бензинов. Правда, возникает проблема их коррозионной агрессивности, и их разработчики оказываются перед дилеммой: либо разрабатывать антикоррозионные присадки, что, в принципе является тривиальной задачей, либо организовывать производство “безоксигенатных” бензинов. Что касается антикоррозионных присадок, то синтезированные в российских лабораториях образцы пока уступают зарубежным аналогам, хотя и достаточно эффективны [5]. Разработка безоксигенатных бензинов задача более сложная, но выполняемая. Здесь уместно напомнить, что в 1960 г. в России по технологии ВНИИ НП было органи-

зовано производство бензина АИ-98 “Экстра” для представительских автомобилей. Он не содержал ни этиловой жидкости, ни, разумеется, оксигенатов. Из-за высокой стоимости и ограниченных ресурсов сырья этот бензин не мог быть массовым, но к нынешнему времени ситуация изменилась.

В табл. 1 представлен ориентировочный состав и октановое число бензинового пула России за последние восемь лет. Данные получены обработкой статистических материалов ЦДУ ТЭК. Учитывая неизбежные ошибки, можно утверждать, что за рассматриваемый период октановое число бензинового пула страны не слишком изменилось. Имеются положительные изменения компонентного состава с точки зрения экологии, но суммарное октановое число они мало затрагивают. Например, снижение концентрации менее желательного бензина риформинга компенсируется увеличением содержания алкилата и изомеризата, при этом октановое число держится на уровне 93 ед. (везде в статье говорится об октановом числе по исследовательскому методу, ОЧИ). Содержание МТБЭ в бензиновом пуле невелико.

Одновременно нельзя проигнорировать тот факт, что в парке страны увеличивается количество автомобилей, требующих бензинов с октановым числом 95 ед. Но этот процесс идет медленно. Высокое октановое число не всегда выгодно. Его увеличение снижает расход топлива, но увеличивает себестоимость. Золотую середину каждая страна находит себе сама. В Японии, например, основным является бензин, соответствующий российскому АИ-92. Бензин с более высоким октановым числом предназначен для автомобилей с турбонаддувом и поставляемых на экспорт. В Европе наоборот, предпочтение отдается бензину типа АИ-95. В России потребность в бензинах с тем или иным значением октанового числа зависит от автопарка страны, который складывается из автомобилей собственного производства и импорта. Импортируются преимущественно японские автомобили и подержанные европейские. И тем и другим достаточно бензина АИ-92. Новые иномарки пополняют автопарк страны сравнительно медленно. По данным аналитического агентства “Автостат” в 2017 г. в стране доля автомобилей со “стажем” 10 лет и более составляла 54%. А доля автомобилей, соответствующих 5 классу Евро всего 13%. Поэтому не стоит удивляться, что выработка бензина с ОЧИ, равным 95, растет медленно (см. табл. 1) и при необходимости может быть обеспечена введением дополнительного количества оксигенатов.

При желании уйти от оксигенатов высвобождающийся изобутилен можно использовать для синтеза технического изооктана одним из двух промышленно приемлемых способов. Согласно

¹ В зарубежной литературе для оксигенатов обычно используют собирательный термин additives. Но с точки зрения семантики это неправильно. Присадки влияют на характеристики топлив через определенный механизм. А оксигенаты, как компоненты, просто приносят в композицию свои свойства.

Таблица 1. Состав и примерное октановое число бензинового пула в России в 2011–2018 гг.

Компонент	Среднее содержание компонента, %		Ориентировочное октановое число, ед.	Доля октанового числа в бензиновом пуле, ед.	
	2011	2018		2009	2018
Бензин каталитического крекинга	24.4	26.5	92	22.4	24.4
Бензин каталитического риформинга	54	47.0	95	51.3	44.7
Изомеризат	14	18.3	90	12.6	16.5
Алкилат	2.3	4.5	94	2.2	4.2
Прямогонный бензин, бутан, бензиновые фракции термических процессов и другие продукты	3.7	1.7	65	2.4	1.1
Оксигенаты (МТБЭ и др.)	1.6	2.0	125	2.0	2.5
Суммарное октановое число	92.9	93.4			

Таблица 2. МТБЭ и изооктан как компоненты автомобильного бензина

Характеристики	МТБЭ	Изооктан
Температура кипения, °С	55	99
Плотность при 20°С, кг/м ³	740	692
Октановое число:		
– по моторному методу	110	100
– по исследовательскому методу	125	100
Теплота сгорания, кДж/кг	35200	48079
Чувствительность	15	0
Коррозионная агрессивность по сравнению с бензином	Повышенная	Одинаковая
Токсичность (ПДК рз), мг/м ³	100	200
Растворимость в воде при 20°С, %	4.8	0

первому изобутилен димеризуют, нагревая в присутствии кислотного катализатора с последующим гидрированием образующегося 2,2,4-пентена в 2,2,4-триметилпентан (изооктан). При этом даже не обязательно выделять изобутилен из фракции C₄ крекинга в индивидуальном виде. Изооктан уступает МТБЭ только в одном: по значению октанового числа, определяемого исследовательским методом. Однако, этот недостаток частично компенсируется нулевой чувствительностью изооктана (табл. 2). Второй метод уже упоминался. Это алкилирование изобутана изобутиленом.

Таким образом, разработки новых антидетонационных присадок вряд ли могут представлять практический интерес. Исключением было бы обнаружение каких-либо принципиально новых эффектов, но этого не происходит. Тем не менее, предложений много. Это, например, ацетилаце-

тонаты железа, меди, марганца и других металлов в композиции с алифатическими спиртами [6], производные ферроцена [7, 8] и т.д. – но все это вариации старых технических решений.

ПРОМОТОРЫ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Напомним, что цетановое число (ЦЧ) дизельного топлива в идеале должно точно соответствовать конструктивным особенностям двигателя и условиям его работы. В дизелях с прямым впрыском топлива – а таких большинство – требования к ЦЧ зависят прежде всего, от частоты вращения коленчатого вала, и составляют сейчас около 51 ед.

Соединений, потенциальных промоторов воспламенения, много. Из них выделяются две группы: алкилнитраты и алкилпероксиды. По ряду характеристик (взрывоопасности, влиянию на цвет топлива и пр.) алкилнитраты уступают пероксидам. Но преимущества, которые заключаются,

Таблица 3. Обобщенные жирнокислотные составы ЖКТМ и ЖКРМ

Кислота	Жирные кислоты	
	таллового масла	растительных масел
Фракция C ₁₀ –C ₁₄	0.6	0.6
Пальмитиновая C _{16:0}	7.4	12.8
Пальмитолеиновая, C _{16:1}	3.4	0
Стеариновая C _{18:0}	7.8	2.7
Олеиновая C _{18:1}	31.5	50.0
Линолевая C _{18:2}	41.3	31.0
Линоленовая C _{18:3}	4.3	2.1
Прочие жирные кислоты	1.7	1,6
Нежирнокислотные примеси	2.0	1.7

прежде всего, в себестоимости присадки, доступной сырьевой базе, простоте технологии, перевешивают. Поэтому разные марки промоторов воспламенения содержат одно и то же соединение: 2-этилгексилнитрат. Несмотря на то, что интерес к органическим пероксидам сохраняется с 1980-х гг. [9] до настоящего времени [10, 11], следует признать, что в перспективе 2-этилгексилнитрат останется единственным продуктом, используемым в этих целях

Рассматривая ситуацию с промоторами воспламенения, необходимо учитывать структуру процессов нефтепереработки. Во всем мире быстро растут мощности гидрокрекинга. Они позволяют получать в большом количестве дизельные фракции с высоким цетановым числом. В России, например, в 2018 г. мощности этого процесса составили 17.1 млн тонн по сырью, что примерно соответствует 11 млн тонн дизельных фракций с ЦЧ, приближающимся к 65, а иногда и превышающим это значение. И хотя это не особенно много по сравнению с общим выпуском дизельного топлива (77.5 млн т в 2018 г.), это снижает потребность в присадках, повышающих ЦЧ. Снижению потребности в присадках этого типа способствует и тот хорошо известный факт, что с ростом ЦЧ исходного топлива эффективность промоторов воспламенения повышается и соответственно уменьшается их расход. Некоторое снижение ЦЧ дизельного топлива, прошедшего процессы депарафинизации (рассматриваются ниже), влияния на рынок промоторов воспламенения оказать не может.

ПРОТИВОИЗНОСНЫЕ ПРИСАДКИ

Без присадок этого типа не обходится ни одно производство дизельных топлив, содержание серы в которых, согласно действующим требованиям, должно быть не более 10 ppm. Принцип действия этих присадок заключается в создании прочной защитной пленки на трущихся поверхностях. Для этого активное вещество присадки должно быстро адсорбироваться на поверхности, вступить в трибохимические реакции, образуя и постоянно восстанавливая сорванную трением защитную пленку. Кроме того, присадка должна удовлетворять факультативным требованиям: совместимость с водой, моторным маслом, низкотемпературное хранение и пр. Таких соединений достаточно много. На практике основная масса присадок в качестве активного компонента содержит смесь жирных кислот, выделяемых из талловых масел (ЖКТМ) – сопутствующих продуктов целлюлозной промышленности. Нам известна только одна товарная присадка, Infineum R-655, которая вероятно, содержит моноолеиновый эфир глицерина, но она дороже. Российский ассортимент присадок (Байкат, Комплексал Эко-Д и др.) также основан на ЖКТМ и испытывает потребность в сырье. Технология производства ЖКТМ, включающая выделение общей массы кислот подкислением отработанного вапочного шелока, дистилляцией этих кислот и последующей ректификацией с целью отделения смоляных кислот (плохо растворимых в углеводородах кислот терпенового ряда) – непривычна для предприятия совсем другого профиля. Кроме того, смоляные кислоты, образующиеся примерно в том же количестве, что и ЖКТМ, квалифицированного применения не находят. Все это никак не стимулирует выработку ЖКТМ.

С целью расширения отечественной сырьевой базы в России в разработку присадок были вовлечены жирные кислоты из другого источника – продуктов переработки технических масличных культур (ЖКРМ). Этому способствовал близкий жирнокислотный состав обоих продуктов (табл. 3) [12]. Составы ЖКТМ и ЖКРМ представлены в табл. 3 в усредненном виде, так как они варьируются в зависимости от исходного сырья. И в том, и в другом составе преобладают ненасыщенные кислоты, в основном, олеиновая и линолевая, как раз и обеспечивающие основное противоизносное действие.

Путем решения некоторых вопросов, связанных с особенностями исходного сырья, удалось разработать противоизносную присадку, содержащую ЖКРМ, и организовать ее производство [13, 14]. Расчеты позволяют надеяться, что новая сырьевая база решит проблему полного замещения импортных присадок в России. Однако описанное выше – не более, чем хорошее техническое реше-

ние, относящееся к частной проблеме и не вносящее ничего принципиально нового в трибологию топливной системы двигателя. В связи с этим можно упомянуть о жидких кристаллах, на которые возлагаются большие надежды как на компоненты смазочных материалов [15], но они эффективны лишь в отдельных случаях. В топливах, где трущиеся пары работают в условиях граничного трения при высоких нагрузках, они по всей вероятности неперспективны.

Однако, как и в предыдущих случаях, противозносным присадкам есть альтернатива. В этом случае она заключается в биодизеле, активно вовлекаемом в состав товарных дизельных топлив в Европе и в некоторых других странах. Было показано, что добавка уже 1% биодизеля улучшает смазывающие свойства дизельного топлива до нормируемых величин [16]. Это делает обязательным использование специальных противозносных присадок, что и наблюдается, например, в странах Европы. Что же касается России, располагающей огромными запасами нефти, вопрос вовлечения биодизеля в товарные топлива пока не стоит. Тем не менее, работы в этой области следует приветствовать. Серьезной конкуренции сбыту нефтяных топлив биодизель не создаст, зато вызовет эффект мультипликатора и способствует созданию новых рабочих мест в различных областях человеко-ской деятельности.

ДЕПРЕССОРНО-ДИСПЕРГИРУЮЩИЕ ПРИСАДКИ

Присадки этого типа разрабатываются более чем полвека, запатентованы тысячи композиций, но интенсивность работ в этой области не спадает, о чем свидетельствуют недавно опубликованные обзоры [17, 18]. Появляются новые и новые технические решения, использующие соединения самых разных классов [19–24]. Но и здесь имеется серьезная альтернатива. Речь идет о процессах каталитической гидродепарафинизации и каталитической изомеризации. Сейчас эти процессы у всех на слуху, дадим лишь их общее сравнение (табл. 4). Напомним только, что гидродепарафинизация представляет собой “мягкий” гидрокрекинг, при котором длинные цепи *n*-парафинов расщепляются на более мелкие части с лучшими низкотемпературными свойствами. Процесс протекает не очень селективно: образуется много легких углеводородов (в сумме до 15%), в результате чего выход целевой фракции меньше, чем при втором процессе – каталитической изодепарафинизации. Изодепарафинизация изящнее, протекает в более мягких условиях и с большей селективностью, но требует применения катализаторов на основе платины, что влечет за собой особые требования к чистоте сырья и соблюдения формальностей при обра-

нии с драгметаллом. Поэтому чаще выбирают первый процесс, тем более, что он может быть освоен на свободных мощностях гидроочистки, которые имеются на некоторых заводах. Все же оба процесса бурно развиваются и можно ожидать, что в недалеком будущем они составят серьезную конкуренцию депрессорно-диспергирующим присадкам. Конечно, у присадок сохранятся выигрышные позиции: не требуется катализатор, меньше энергозатраты, практически 100-процентный выход целевого продукта. Можно еще отметить некоторое снижение цетанового числа у депарафинизаторов, но это не столь важно, поскольку, как отмечено выше, дизельные фракции на многих заводах имеют достаточный запас по этому показателю.

Таким образом, во всех случаях имеются свои положительные и отрицательные стороны и ставить под сомнение необходимость использования депрессорно-диспергирующих присадок еще рано. Не исключено, что интересный технико-экономический эффект может быть получен при сочетании процессов депарафинизации с применением депрессорно-диспергирующих присадок. Это позволит снизить жесткие условия процесса, в результате чего повысится выход депарафинизата. А небольшую потерю низкотемпературных свойств нетрудно возместить добавкой присадки. Можно догадываться, что такой комплексный подход позволит выявить новые неожиданные эффекты.

ПОГЛОТИТЕЛИ СЕРОВОДОРОДА

Присадки этого типа – наглядный пример того, что и научным исследованиям присуща модная конъюнктура. Само по себе содержание в тяжелых топливах сероводорода, постепенно выделяющегося из него в окружающую среду, представляет собой угрозу здоровью и даже жизни персонала. Существует несколько способов избавиться от него технологическими путями или введением связывающих присадок. В некоторых случаях присадки оказываются предпочтительнее [29]. Наибольшее применение получил формальдегид, связывающий сероводород в достаточно прочный тритиан. Однако коррозионная агрессивность и токсичность формальдегида быстро обратили на себя внимание, и от этого реагента начали отказываться. В образовавшуюся брешь ринулись исследователи, и чуть позднее почти одновременно появились десятки статей на эту тему. Правда, практически все они сводились к производным *симм*-триазина. Эти соединения оказались получше формальдегида, но намного дороже. Триазин является родственным формальдегиду в том отношении, что полная замена атомов азота в гетероцикле на атомы серы, кстати, труднодостижимая, давала тот же тритиан.

Таблица 4. Способы улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив

Показатели	Гидродепарафинизация (мягкий гидрокрекинг)	Каталитическая изодепарафинизация	Применение присадок
Катализатор	Цеолитный на основе молибдена или никеля [25, 26]	Цеолитный или силико-алюмо-фосфатный, содержащий платину [27, 28]	Не требуется
Требование к содержанию серы в сырье	До 0.3%	Не более 50 ppm	Отсутствует
Температура, °С	330–360	250–330	50–70
Давление, МПа	2–5	3–5	Атмосферное
Выход целевого продукта, %	82–88	92–96	До 100
Снижение цетанового числа, ед.	1–2	1–2	Не снижается
Депрессия предельной температуры фильтруемости, °С	25–35 (зависит от условий процесса)	25–35 (зависит от условий процесса)	20–30 (зависит от исходного топлива, характеристик и концентрации присадки. Требуется экспериментальный подбор)
Депрессия температуры помутнения, °С	15–35	15–35	Не влияет
Капитальные вложения	Требуется строительство установки		Требуется устройство узла ввода
Гибкость процесса	Легкий переход от сред-недистиллятного сырья на другое, например, масляные фракции	Переход на другое сырье нежелателен	Узел ввода депрессора в топливо может быть перенастроен на другие присадки
Другие условия	Необходимость наличия водорода	Необходимость наличия водорода	Элементы ручного труда

Общим недостатком поглотителей сероводорода было то, что они не удаляли серу из топлива, а оставляли ее в нем, хотя и в нелетучем виде. Кроме того, введение присадок в вязкий мазут представляло определенные сложности и требовало обязательного соблюдения специальной технологии. Поэтому новых разработок поглотителей сероводорода не предвидится. А заводы успешно используют такие процессы, как отдувку током инертного газа, отпарку водяным паром, окисление пероксидом водорода [35]. Сравнение принципиальных способов очистки тяжелых нефтепродуктов от сероводорода приведено в табл. 5. Это общие данные, которые варьируются в зависимости от конкретных технических решений по каждому варианту.

На первый взгляд применение поглотителей кислорода с точки зрения экономики и простоты технологии предпочтительнее других способов, но токсичность и коррозионная агрессивность являются решающим отрицательным фактором. Не надо также забывать, что поглотители серово-

дорода только лишь переводят сероводород в нелетучую форму, оставляя содержание общей серы в нефтепродукте в исходном значении.

Так обстоит дело с присадками, используемыми на НПЗ для выработки стандартных топлив. Как мы упомянули выше, их возможности практически исчерпаны. Но существуют другие проблемы. Это:

- нагарообразование в камере сгорания двигателей с прямым впрыском бензина;

- нагарообразование на распылителях форсунок дизельных двигателей, работающих по системе Common Rail и их износ;

- нагарообразование и износ деталей ротора роторно-поршневых двигателей, активно развивающихся в связи с созданием беспилотных летательных аппаратов.

В конструкторских решениях, связанных с непосредственным впрыском топлива в камеру сгорания двигателя, просматривается желание еще хоть на немного приблизиться к идеальному тепловому циклу Карно и это удастся, о чем

Таблица 5. Основные способы очистки нефтепродуктов от сероводорода

Показатели	Отдувка	Окисление	Отпарка	Применение присадок
Реагент/вытесняющий газ	Азот, легкие углеводороды с АВТ, водородсодержащий газ	Озонированный воздух, пероксиды, соли тяжелых металлов	Водяной пар	Формальдегид, <i>симм</i> -триазины
Токсичность	Не токсичны	Опасны	Не токсичны	Токсичны
Коррозионная агрессивность	Не агрессивны	Агрессивны	Не агрессивны	Агрессивны
Температура	Не ниже 80°C, но и не выше температуры разложения сернистых соединений дающего дополнительное количество сероводорода (ориентировочно 150°C)	6080°C	100–150°C	Температура окружающей среды
Давление	До 0.4 МПа		0.5–1.0	Атмосферное
Капитальные вложения	Требуется строительство установки			Требуется узел ввода присадки

свидетельствует увеличение КПД на несколько процентов. Однако эта удача достигается повышением температуры и давления в топливной системе. В карбюраторных бензиновых двигателях, например, температура заслонки не превышала 100°C, когда же появились инжекторные двигатели с впрыском топливной смеси в область впускных клапанов и рециркуляцией отработавших газов, пришлось иметь дело с более высокими температурами: на впускном клапане уже 180–400°C, а в камере сгорания – 240–600°C [31]. Еще сложнее с двигателями, снабженными системой Common Rail. Топливо в рампе дизеля находится под давлением 100–250 МПа (в традиционных двигателях – до 40 МПа). Это приводит к повышению температуры до 800°C и более [32]. А современные моющие присадки теряют свою работоспособность при 400°C. Недаром Всемирная топливная хартия признает возможным увеличение количества нагара в камере сгорания на 40% при использовании в топливе моющих (собственно, многофункциональных) присадок. Тем не менее, зарубежные фирмы конечно же предлагают присадки применительно к этому случаю, представляющие собой многокомпонентные составы.

МОЮЩЕ-ДИСПЕРГИРУЮЩИЕ ПРИСАДКИ

Присадки этого типа не требуются для выработки стандартных топлив и в этом отношении интереса для НПЗ не представляют. Правда, многие компании в представительских целях на

терминалах вырабатывают брендовые топлива с многофункциональными (в основном, моющими) присадками, оказывающими положительное влияние на протекание рабочего процесса. На АЗС они реализуются наравне со стандартными топливами, не содержащими присадок. Отношение к брендовым топливам зависит от технической культуры владельцев транспортных средств, но в России в большой степени оно скептическое, точнее, иррациональное. Вместе с тем в свое время моющие присадки решили ряд серьезных проблем, связанных с эксплуатацией автомобилей. Речь об автомобилях с двигателями с распределенным впрыском бензина на клапаны. Только благодаря присадкам удалось обеспечить чистоту топливной системы автомобиля, поддержать рабочий процесс в штатном режиме, за счет чего были предотвращены перерасход топлива и эмиссия токсичных продуктов неполного сгорания [1].

В настоящее время совершенствование конструкции двигателей привело к проблемам, которые одними только моющими присадками, вероятно, не решить. Имеются в виду уже упомянутые бензиновые двигатели с прямым впрыском бензина в камеру сгорания и дизельные двигатели с системой подачи топлива Common Rail.

Говоря о поршневых двигателях с прямым впрыском топлива, нельзя обойти вниманием возрождение интереса к роторно-поршневым двигателям (РПД) типа Ванкеля. Их достоинства (компактность, неприхотливость к топливу, быстрый

набор оборотов и т.д.), особенно в новых конструкциях, хорошо известны [33]. Следует ожидать, что они будут устанавливаться не только на спортивных автомобилях (Mazda) или спецтехнике (Авто-ВАЗ в 1970-е гг.), но и, например, на бурно развивающихся беспилотных летательных аппаратах. Особенности рабочего процесса РПД не требуют бензинов с высоким октановым числом, но это, пожалуй, единственное, что облегчает жизнь разработчикам присадок. Зато высокие температуры и нагрузки на вершинах ротора в момент рабочего хода виртуальной камеры сгорания требуют от топлива высоких антинагарных и противоизносных свойств. С этой целью в бензин добавляют специальное смазочное масло (аналогично двухтактным двигателям), но требования к такому маслу и инструкции по его применению пока окончательно не сформулированы. Это усложняет для разработчиков присадок задачу, которую приходится решать не с производителями топлив, а с конструкторами и изготовителями техники. Более того, поскольку присадки добавляются все-таки в масло, и уже само масло является добавкой к топливу, необходимо также разбираться в смазочных маслах или просто отдать проблему тем, кто их разрабатывает. Не исключено, что эффективным может оказаться и введение присадок в само топливо, может быть, в сочетании с присадками, вводимыми в масло.

В топливо смазочное масло добавляют в количестве от десятых долей до целых процентов. Концентрация присадок в масле составляет несколько процентов, а итоговая в топливе – сотые доли процента. Типовой ассортимент присадок пока не отработан. Тем не менее обязательным считается наличие малозольной моющей-диспергирующей присадки, антифрикционной присадки, уменьшающей коэффициент трения и ускоряющей теплообмен с окружающей средой. Надо полагать, необходимы присадки, улучшающие противо-износные свойства, а также ускоряющие горение топлива.

Таким образом, эволюция двигателей привела к ужесточению условий работы топливной (а также и масляной) системы. Моющие присадки традиционного принципа действия с образованием нагаров и эмиссией продуктов неполного сгорания топлив уже не справляются. Вероятно, это и станет основной проблемой на ближайшие годы. На современном этапе можно полагать, что решение, может быть, не окончательное, будет найдено в применении так называемых катализаторов горения [34]. Некоторые их разновидности уже давно используются как антисажевые присадки, без которых нормальная работа выхлопной системы, включающей в себя сажевые фильтры, устанавливаемые перед каталитическими нейтрализаторами, уже невозможна. В связи с этим можно обратить внимание читателя на обстоя-

тельный обзор, опубликованный около 20 лет назад, но практически не устаревший [35].

Полагают [36], что принцип работы катализаторов горения заключается в увеличении коэффициента теплопроводности плазмы, что приводит к увеличению потока тепла от факела пламени к поверхности камеры сгорания, в результате чего скорость горения углеводорода изменяется. Для этого пригодны металлы переменной валентности и легкоионизирующиеся металлы, создающие облако слабо ионизированной плазмы. Большой популярностью среди разработчиков пользуются соединения церия [37], железа [38] никеля [39], марганца [40], редкоземельных элементов [41]. Концентрации таких металлов в топливе очень малы и составляют несколько ppm, то есть, находятся на уровне естественных примесей. Металлы вводятся в топливо в составе присадок, содержащих производные самих металлов, растворителей, вспомогательных добавок. Есть также варианты, когда в топливо добавляют наночастицы металлов или их оксидов [42], образующих в топливе стабильные коллоидные растворы.

Подытоживая сказанное, можно полагать, что в обозримом будущем разработка присадок к топливам будет проходить в условиях усиливающейся конкуренции со стороны новых процессов переработки нефти. Что же до перспективных присадок, то их основное назначение будет ориентировано на улучшение сгорания топлив и обеспечение штатного режима работы двигателя. Это делает необходимым глубокие знания конструкции двигателей и рабочих процессов, на которых эти конструкции основаны. Такие присадки будут вводиться в топливо на местах применения, что потребует от владельцев техники или обслуживающего ее персонала достаточно высокого уровня технической грамотности.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Данилов Александр Михайлович, д.т.н., ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-7681-0080>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилов А.М. Краткая история присадок к топливам. М.: Спутник+, 2013. 22 с.
2. Worldwide Fuel Charter / fifth edition. September 2013
3. Гришин Д.Ф. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 5. С. 489 [Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. № 10. P. 813].
4. Данилов А.М. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 3. С. 179 [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 3. P. 169].

5. Андрюхова Н.П., Винокуров В.А., Ермолаев М.В., Емельянов В.Е., Ковалев В.А., Мишукова Ж.Е., Соколов В.В., Финеллонова М.В., Чурзин А.Н. // Патент РФ № 2291186. 2005.
6. Грачев В.И., Филатов И.Ю. // Патент РФ № 2486231. 2013.
7. Европат. EP № 1826214. 2007.
8. Мудунов А.Г., Сулейманов Г.З., Шахтактинский Т.Н., Алиев А.М., Литвишков Ю.Н., Горлов Е.Г., Нефедов Б.К. // Патент РФ № 2323248. 2008.
9. Nandi M.K., Jacobs D.C. // SAE Technical Paper Series. 1985. № 952368.
10. Rode A.V., Hong J.S., Chung K., Kim Y.W. // Energy and Fuels. 2010. V. 24. № 3. P. 1636.
11. Atmank A. // Fuel. 2016. V. 172. P. 209.
12. Шевченко Е.Б., Суханберлиев А.И., Аббасов М.М., Данилов А.М. // Журн. прикл. химии. 2019. № 1. С. 133 [Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 1. P. 150].
13. Данилов А.М., Салахов И.И., Сафиуллин А.М., Аббасов М.М., Безгина А.М., Космина И.Б. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2018. № 5. С. 44.
14. Сафиуллин А.М., Аббасов М.М., Гильмутдинов М.К., Безгина А.М., Данилов А.М., Митусова Т.Н. // Патент РФ № 2641736. 2018.
15. Kolesnikov V.I., Myshkin N.K., Ermakov S.F., Sychev A.P. // Doklady Physical Chemistry. 2014. V. 457. Part 2. P. 123.
16. Шевченко Е.Б., Данилов А.М. // Катализ и нефтехимия (Киев). 2012. № 21. С. 76.
17. Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E. // Polymer Science. Series A. 2018. V. 60. № 5. P. 577.
18. Wei B. // J. Petrol. Explor. Prod. Technol. 2015. V. 5. № 4. P. 391.
19. Faul D., Castro I.G., Gumlih K., Yeuken M., Konrad R., Heubecker K., Frenzel S. // Patent USA № 2014166287. 2014.
20. Chen Xiangning, Zhang Qiang // Contemp. Chem. Ind. 2013. V. 42. № 2. P. 138.
21. An Xiu-lin, Lin Shu-feng, Li Qing-zhong // J. Nat. Sci. Heilongjiang Univ. 2005. V. 22. № 4. P. 44.
22. Юлин Сон, Чо Чу, Сяо Хонсю, Сышен Фу, Тяньхуй Жен // Химия и технол. топлив и масел. 2007. № 4. С. 21.
23. Hongxi Zh., Chengxi X., Zhaohwi Ch. // Petrol Proc. and Petrochem. 2004. V. 35. № 9. P. 61.
24. Кондрашева Н.К. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 5. С. 384 [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 5. P. 341].
25. Mihályi R.M., Lónyi F., Beyer H.K., Szegedi Á., Kollár M., Pál-Borbély G., Valyon J. // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2013. V. 367. P. 77.
26. Kondrashev D.O., Kleimenov A.V., Gulyaeva L.A., Khavkin V.A., Krasil'nikova L.A., Grudanova A.I., Khrapov D.V., Panov A.V. // Catalysis in Industry. 2017. V. 9. № 2. P. 128.
27. Huybrechts W., Thybaut J.W., Waele B.R., Vanbutsele G., Houthoofd K.J., Bertin-champs F., Denayer J.F.M., Gaigneaux E.M., Marin G.B., Baron G.V., Jacobs P.A., Martens J.A. // J. of Catalysis. 2006. V. 239. № 2. P. 451.
28. Tian S., Chen J. // Fuel Processing Technology. 2014. V. 122. P. 120.
29. Попадин Н.В., Нурахмедова А.Ф., Прохоров Е.М., Тараканов Г.В. // Вестник Астраханского технического ун-та. 2014. № 2. С. 31.
30. Фахриев А.М., Фахриев Р.А. // Патент РФ № 2230035. 2014.
31. Никитина Е.А., Павлов Д.С. // Мир нефтепродуктов. 2010. № 1. С. 3.
32. Никитина Е.А., Павлов Д.С., Портнягин И.А., Громова Н.Ю., Каравай В.П. // Мир нефтепродуктов. 2011. № 8. С. 7.
33. Masaki Ohkubo, Seiji Tashima, Ritsuharu Shimizu, Suguru Fuse and Hiroshi Ebino // SAE Paper. 2004. № 2004-01-1790.
34. Данилов А.М. // Химия и технол. топлив и масел. 2017. № 5. С. 46 [Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2017. № 5. P. 705].
35. Stanmore B.R., Brilha J.F., Gilot P. // Carbon. 2001. V. 39. P. 2247.
36. Скобелев В.Н., Сердюк В.В., Сердюк Д.В., Ашкинази Л.А. // Мир нефтепродуктов. 2013. № 4. С. 26.
37. Дифранческо А.Г., Олстон Т.Д., Хэйлстоун Р.К., Лэнгнер А., Рид К.Дж. // Патент РФ № 2487753. 2013.
38. Самыгин В.Д., Филиппов Л.О., Матинин А.С., Лехатинов Ч.А., Григорьев П.В. // Патент РФ № 2491132. 2013.
39. Магарил Е.Р., Магарил Р.З. // Патент РФ № 2505589. 2014.
40. Guinther G.H., Devlin M.T., Roos J.W. Human D.M. // Патент РФ № 7332001. 2008.
41. Seal S., Petersen E.L., Deshpande S., Patil Si, Kuiry S.Ch. // Patent US № 7419516. 2008/42. Infineum // Европат. EP № 1612256. 2006.