

25.00.17 Разработка и эксплуатация (технические науки)

DOI: 10.31660/0445-0108-2019-5-153-159

УДК 665.7.03

**Эфиropолиамидные депрессорные присадки  
для нефтяных топливных фракций**

**А. М. Глазунов\*, А. Г. Мозырев, С. П. Семухин, Е. О. Землянский**

*Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, Россия*

*\*e-mail: glazunovam@tyuiu.ru*

*Аннотация.* Улучшение низкотемпературных свойств нефтяных фракций, в частности дизельных топлив, с применением депрессорных присадок относится к наиболее простым и довольно эффективным способам. Синтез присадок основан на использовании отечественного промышленного сырья. В работе представлены данные по разработке эфиropолиамидных депрессорных присадок, в качестве основы использован продукт, являющийся производным многоатомной кислоты, — пиромеллитовый диангидрид.

*Ключевые слова:* топливо; нефть; депрессорные присадки; полиэтиленполиамины

**Etheropoliamide depressor additives for oil fuel fractions**

**Alexander M. Glazunov\*, Andrey G. Mozyrev, Sergey P. Semuhin,  
Evgeny O. Zemlyanskiy**

*Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia*

*\*e-mail: glazunovam@tyuiu.ru*

*Abstract.* Improving the low-temperature properties of oil fractions, in particular diesel fuels using depressant additives, is one of the simplest and most effective methods. The synthesis of additives based on the use of domestic industrial raw materials. The article presents the data on the development of polyamide depressant additives; we used pyromellitic dianhydride (it is a product derived from polyhydric acid) as a base.

*Key words:* fuel; oil; depressant additives; polyethylene polyamines

**Введение**

Улучшение низкотемпературных свойств нефтяных фракций, в частности дизельных топлив (ДТ), с применением депрессорных присадок (ДП) относится к наиболее простым и довольно эффективным способам [1–3].

Ранее разработано большое количество поликонденсационных депрессорных присадок, отличающихся высокой эффективностью в высокозастывающих полупродуктах производства масел [4]. Синтез присадок основан на использовании отечественного промышленного сырья, отличается простотой и почти безотходной технологией. Производство такой присадки освоено промышленностью [5, 6–10]. Однако такие присадки малоэффективны в дизельных топливах.

В работе мы представили данные по разработке эфирополиамидных депрессорных присадок, используя для этого в качестве основы продукт, являющийся производным многоатомной кислоты, — пиромеллитовый диангидрид (ПДА); в качестве веществ, придающих присадкам поверхностно-активные свойства и растворимость в нефтях и нефтепродуктах, — высшие жирные спирты (ВЖС); в качестве третьего компонента — полиэтиленполиамины (ПЭПА) [11, 12].

#### **Объект и методы исследования**

По сравнению с полиэфирными присадками, когда на второй стадии используются многоатомные спирты, например этиленгликоль (ЭГ), представляло интерес использование на второй стадии вместо ЭГ полиэтиленполиаминов по реакции амидирования неполных эфиров ПДА. Известно, что реакции амидирования идут в более мягких условиях, и, таким образом, использование ПЭПА по сравнению со спиртами может привести к снижению температуры или продолжительности синтеза. Синтез азотсодержащих присадок с использованием ПЭПА позволит оценить влияние введения атомов азота в структуру ДП на их эффективность в дизельных топливах.

Депрессорные присадки по такой схеме синтезировали в две стадии.

На первой стадии синтезировали неполные эфиры ПДА и ВЖС, на второй стадии эти эфиры подвергали дополнительной конденсации с ПЭПА.

Конденсация эфиров ПДА с ПЭПА происходит в первую очередь за счет более реакционных аминных групп полиэтиленполиаминов. При использовании эфиров ПДА с меньшей степенью замещения карбоксильных групп возможно образование высокомолекулярных соединений за счет аминных групп ПЭПА без дополнительного введения ПЭПА. В зависимости от соотношения ПЭПА:ПДА в этом случае возможно образование линейных и сшитых высокомолекулярных соединений [11, 12].

На первой стадии конденсацией ВЖС фракции  $C_{10} - C_{18}$  и ПДА по реакции этерификации получали неполные эфиры ПДА. На второй стадии по реакции амидирования эфиры ПДА подвергали конденсации с полиэтиленполиаминами.

Синтез эфиров ПДА проводили при мольном соотношении ВЖС:ПДА = (3,0–2,0):1,0. Первую стадию синтеза присадок проводили без растворителя, в расплаве при температуре 198 °С. Температура синтеза стадии конденсации ВЖС и ПДА обеспечивалась этиленгликолевой баней ( $t_{\text{кип}}$  198 °С). На второй стадии мольное соотношение ПЭПА:ПДА варьировали в пределах (0,25–1,25):1,0. Синтез ДП на второй стадии проводили в присутствии растворителя, в качестве которого использовали вязкий масляный компонент — депмасло 4-й фракции. Количество вводимого растворителя в реакционную смесь рассчитывали таким образом, чтобы конечное его содержание в присадке составляло 50 и 90 % масс. Вторую стадию проводили при двух температурах (144 и 198 °С). В качестве бани, обеспечивающей необходимую температуру, использовали о-ксилол ( $t_{\text{кип}}$  144 °С) и ЭГ ( $t_{\text{кип}}$  198 °С) [11, 12].

Продолжительность конденсации ВЖС с ПДА составляла 3 ч. Продолжительность конденсации сложных эфиров ПДА и ПЭПА на второй стадии, определенная экспериментально в предварительных исследованиях, не превышала двух часов как при температуре 198 °С, так и при температуре 144 °С. Для сравнения — продолжительность синтеза эфиров ПДА с ЭГ составляла от 3 до 7 ч. Конечные кислотные числа эфирополиамидных присадок не превышают 1–2 мг КОН/г. Продолжительность реакции на второй стадии синтеза эфирополиамидных ДП заметно сокращается по сравнению со второй стадией сложноефирных присадок [11, 12].

Условия синтеза эфирополиамидных депрессорных присадок представлены в таблице 1.

Таблица 1

**Условия синтеза эфирополиамидных депрессорных присадок на основе пиромеллитового диангидрида**

Синтез, номер	Мольное соотношение			Температура стадии синтеза, °С		Время стадии синтеза, ч		Растворитель на 2-й стадии
	ВЖС	ПДА	ПЭПА	1	2	1	2	
16	3,0	1,0	0,3	198	144	5	2	50 % депмасло 4-й фракции
22	2,8		0,6					
23	2,6		0,6					
25	2,4		0,6					
9*	2,0		1,0					
62	2,8	1,0	0,25	198	144	5	2	90 % депмасло 4-й фракции
63	2,8		0,5					
64	2,8		0,75					
65	2,8		1,0					
90*	2,8		1,25					
52	2,8	1,0	0,25	198	198	5	2	90 % депмасло 4-й фракции
53	2,8		0,5					
54	2,8		0,75					
55	2,8		1,0					
91*	2,8		1,25					

Примечание.\* — в этих синтезах образуется продукт, не растворимый в дизельном топливе.

Для выявления влияния мольного соотношения исходных реагентов, температуры на второй стадии синтеза ДП, присутствия растворителя и его количества в синтезе ДП на эффективность получаемых присадок проведены три серии синтезов ДП.

В первой серии (см. табл. 1) синтезированы ДП, полученные конденсацией ПЭПА и неполных эфиров ПДА с разной степенью замещения карбоксильных групп при постоянном мольном соотношении ПЭПА:ПДА = 0,6:1,0 (синтезы 22, 23 и 25). Для сравнения синтезированы ДП при относительно высоком мольном соотношении ВЖС:ПДА = 3,0:1,0 и минимальном соотношении ПЭПА:ПДА = 0,3:1,0 (синтез 16), относительно низком мольном соотношении ВЖС:ПДА = 2,0:1,0 и высоком отношении ПЭПА:ПДА = 1,0:1,0 (синтез 9). Первая стадия синтезов этих ДП проведена при следующих условиях: расплав, температура 198 °С, продолжительность синтеза 3 ч. Вторая стадия проведена при температуре 144 °С в депмасле 4-й фракции (50 % масс.), продолжительность синтеза 2 ч [11, 12].

При выборе соотношений исходных реагентов для рассматриваемой серии синтезов исходили из того, что при уменьшении соотношения ВЖС:ПДА и сохранении постоянным соотношения ПЭПА:ПДА (синтезы 22, 23 и 25) или увеличении этого соотношения (синтез 9) молекулярная масса присадок должна возрастать, так как полиэтиленполиамины имеют шесть активных атомов водорода на одну молекулу ПЭПА, способных к замещению в реакциях амидирования. Таким образом, в ряду присадок ДП-16, ДП-22, ДП-23, ДП-25 и ДП-9 молекулярная масса присадок возрастает. Это подтверждается и визуальными наблюдениями за консистенцией получаемых присадок: в приведенном ряду вязкость присадок повышается (подвижность присадок понижается). Кроме того, синтез присадок при мольном соотношении ВЖС:ПДА:ПЭПА = 2,0:1,0:1,0 (синтез 9) невозможен из-за образования продуктов, не растворимых в дизельном топливе. Это свидетельствует об очень высокой молекулярной массе присадок, возможно, об их пространственной структуре [11, 12].

### Результаты и их обсуждение

Для оценки депрессорных свойств присадок использовали компонент дизельного топлива Сургутского завода стабилизации конденсата (ЗСК). Низкотемпературные свойства ДТ оценивали по двум показателям — температуре застывания  $t_z$  и температуре помутнения  $t_n$ . Присадки считались тем более эффективными, чем выше депрессия температуры застывания и помутнения нефтепродукта в их присутствии и чем меньше их расход для достижения оптимальной  $t_z$  и  $t_n$ . Данные по температуре застывания ДТ в присутствии эфирополиамидных ДП (синтезы 16, 22, 23 и 25), представленные в таблице 2, показывают, что все синтезированные присадки обладают депрессорными свойствами в дизельном топливе.

Таблица 2

**Температура застывания компонента дизельного топлива Сургутского ЗСК в присутствии эфирополиамидных депрессорных присадок**

Синтез, номер	Мольное соотношение			Температура застывания ДТ (°С) при содержании активного начала присадки, % масс.							
	ВЖС	ПДА	ПЭПА	0,0	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1	0,2	0,5
16	2,8	1,0	0,3	-16	-19	-19	-28	-40 <sub>г</sub>	-38	-40 <sub>г</sub>	-41
22	2,8	1,0	0,6	-16	-18	-20	-39	-38	-39 <sub>г</sub>	-39 <sub>г</sub>	-40
23	2,6	1,0	0,6	-16	-16	-18	-29	-31	-36	-40 <sub>г</sub>	-39
25	2,4	1,0	0,6	-16	-21	-24	-34	-33	-40 <sub>г</sub>	-40 <sub>г</sub>	-38
9	2,0	1,0	1,0	-16	Образуется черный зернистый осадок						
62	2,8	1,0	0,25	-16	-20	-21	-32	-35	-37	-39	-40
63	2,8	1,0	0,5	-16	-19	-22	-32	-40	-37	-40	-33
64	2,8	1,0	0,75	-16	-17	-22	-25	-36	-39	-38	-31
65	2,8	1,0	1,0	-16	-18	-28	-32	-35	-39	-40	-40
90	2,8	1,0	1,25	-16	Образуется черный зернистый осадок						
52	2,8	1,0	0,25	-16	-18	-17	-17	-32	-38	-40	-40
53	2,8	1,0	0,5	-16	-13	-17	-13	-15	-26	-25	-26
54	2,8	1,0	0,75	-16	-14	-16	-22	-31	-35	-38	-27
55	2,8	1,0	1,0	-16	-16	-17	-23	-33	-37	-36	-37
91	2,8	1,0	1,25	-16	Образуется черный зернистый осадок						

Максимальная депрессия температуры застывания достигает 24 °С при содержании присадки 0,05 % масс. Минимальные концентрации присадок, при которых обнаруживается эффект депрессии температуры застывания, составляют 0,005–0,025 % масс. при депрессии  $t_3$  5–23 °С. Лучшими депрессорными свойствами обладает присадка ДП-22, полученная при мольном соотношении исходных реагентов ВЖС:ПДА:ПЭПА = 2,8:1,0:0,6.

Температуру помутнения дизельного топлива в присутствии ДП определяли по ГОСТ 5066-91. Данные таблицы 2 показывают, что синтезированные присадки почти не снижают температуру помутнения ДТ.

На основе проведенных исследований выбрано мольное соотношение ВЖС:ПДА=2,8:1,0, которое с точки зрения эффективности ДП является оптимальным. При этом мольном соотношении ВЖС:ПДА было изучено влияние мольного соотношения ПЭПА:ПДА и температуры синтеза на стадии амидирования на депрессорные свойства присадок (см. табл. 1). Мольное соотношение ПЭПА:ПДА варьировали в пределах (0,25–1,25):1,0. Содержание масла в реакционной смеси составляло 90 % масс. Температура синтеза принималась равной 144 °С (синтезы 62–65, 90) и 198 °С (синтезы 52–55, 91). Мольные соотношения исходных продуктов и условия синтеза приводятся в таблице 1 [11, 12].

Сопоставление данных таблиц 1 и 2 показывает, что использование на стадии амидирования сложных эфиров ПДА с полиэтиленполиамидами высоких температур (198 °С) приводит к ухудшению свойств депрессорных присадок. Так, при мольном соотношении ВЖС:ПДА:ПЭПА = 2,8:1,0:0,25 минимальный эффект депрессии температуры застывания обнаруживается только при содержании ДП 0,05 % масс. (синтез 52) и составляет 16 °С, максимальный эффект депрессии  $t_3$  составляет 24 °С при содержании ДП только 0,2 % масс. Увеличение отношения ПЭПА к ПДА от 0,25 до 1,0 не приводит к улучшению депрессорных свойств присадок (синтезы 52–55), а при соотношении ПЭПА:ПДА = 1,25:1,0 образуется не растворимый в дизельном топливе полимер. Использование на стадии конденсации сложных эфиров ПДА с ПЭПА более низких температур (144 °С) по сравнению с высокими (198 °С) и содержания растворителя 90 % приводит к улучшению депрессорных свойств присадок. Так, минимальная депрессия температуры застывания составляет 4 °С при содержании ДП 0,005 % масс. (синтез 62), максимальная — 24 °С при содержании 0,05 % масс. (синтез 63).

Сравнение присадок, полученных в 50 %-м и 90 %-м растворе депмасла 4-й фракции показывает, что количество вводимого растворителя в синтезе присадок почти не влияет на их эффективность в дизельном топливе с точки зрения температуры застывания [11, 12].

### Выводы

На основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы об оптимальных условиях проведения синтеза эфирополиамидных ДП.

- На первой стадии синтеза эфир полиамидных ДП рекомендуются условия: температура — 198 °С; продолжительность синтеза — 3 ч; условия проведения синтеза — расплав;
- На второй стадии синтеза эфирополиамидных ДП рекомендуются условия: температура — 144 °С; продолжительность синтеза — 2 ч; условия проведения синтеза — растворитель (50 % масс. депмасла 4-й фракции в расчете на готовую присадку).
- Оптимальное мольное соотношение исходных реагентов ВЖС:ПДА:ПЭПА = 2,8:1,0:(0,25–1,0) [11, 12].

### Библиографический список

1. Тертерян Р. А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. – М.: Химия, 1990. – 238 с.
2. Башкатова С. Т. Присадки к дизельным топливам. – М.: Химия, 1994. – 250 с.
3. Данилов А. М. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. М., Химия, 1996. – 232 с.
4. А. С. 1047951 СССР, МКИ С 10 М 1/26; С 10 М 1/18. Способ получения депрессорной присадки к нефтепродуктам // Агаев С. Г., Таранова Л. В., Гамидов Р. С. – № 3438745/23-04; заявл. 14.05.82; опубл. 15.10.83, Бюл. № 38.
5. Агаев С. Г. Синтез и исследование сложноэфирной депрессорной присадки ТюмИИ 77М // Журнал прикладной химии. – 1994. – Т. 67, Вып. 6. – С. 1046–1048.
6. Получение опытных партий депрессорной присадки ТюмИИ 77М / С. Г. Агаев [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1994. – № 9–10. – С. 10–11.
7. А. С. 1133287 СССР, МКИ С 10 М 129/70. Способ получения депрессорной присадки к нефтепродуктам / Агаев С. Г., Калинина И. Г. – № 3628928/23-04; заявл. 25.07.83; опубл. 07.01.85, Бюл. № 1.
8. А. С. 1244150 СССР, МКИ С 07 F9/165, С 10 М 1/26. Способ получения депрессорных присадок для остаточных нефтепродуктов / Агаев С. Г., Калинина И. Г. – № 3822177/23-04; заявл. 01.11.84; опубл. 15.07.86, Бюл. № 26.
9. А. С. 1063802 СССР, МКИ С 07 С 76/46; С 10 М 1/26. Способ получения депрессорных присадок для нефтепродуктов / Агаев С. Г., Таранова Л. В., Гамидов Р. С. – № 3444412/40-23; заявл. 24.05.82; опубл. 30.12.83, Бюл. № 48.
10. Депрессорные присадки для нефтей Западной Сибири / Халин А. Н. [и др.] // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2007. – №3. – С. 72–77.
11. Глазунов А. М. Разработка поликонденсационных депрессорных присадок для дизельных топлив: дис. ... канд. техн. наук. – Тюмень, 2004. – 213 с.
12. Глазунов А. М. Разработка поликонденсационных депрессорных присадок для дизельных топлив: Автореф. дис. канд. техн. наук – Астрахань, 2004. – 24 с.

### References

1. Terteryan, R. A. (1990). Depressornye prisadki k neftyam, toplivam i maslam. Moscow, Khimiya Publ., 238 p. (In Russian).
2. Bashkatova, S. T. (1994). Prasadki k dizel'nym toplivam. Moscow, Khimiya Publ., 250 p. (In Russian).
3. Danilov, A. M. (1996). Prasadki i dobavki. Uluchshenie ekologicheskikh kharakteristik neftyanykh topliv. Moscow, Khimiya Publ., 232 p. (In Russian).
4. Agaev, S. G., Taranova, L. V., & Gamidov, R. S. A. S. 1047951 SSSR, MKI S 10 M 1/26; S 10 M 1/18. Sposob polucheniya depressornoy prisadki k nefteproduktam. No 3438745/23-04. Applied: 14.05.82. Published: 15.10.83. Bulletin No 38. (In Russian).
5. Agaev, S. G. (1994). Sintez i issledovanie slozhnoefirnoy depressornoy prisadki TyumII 77M. Russian Journal of Applied Chemistry, 67(6), pp. 1046-1048. (In Russian).
6. Agaev, S. G., Berezina, Z. N., Sheveleva, M. G., Bikbavov, F. A., Smeshkov, A. P., & Kasperovich, A. G. (1994). Production of experimental batches of pour-point depressant TyumII 77M. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 30(9-10), pp. 349-352. (In English).
7. Agaev, S. G., & Kalinina, I. G. A. S. 1133287 SSSR, MKI S 10 M 129/70. Sposob polucheniya depressornoy prisadki k nefteproduktam. No 3628928/23-04; Applied: 25.07.83; Published: 07.01.85, Bulletin No 1. (In Russian).
8. Agaev, S. G., & Kalinina, I. G. A. S. 1244150 SSSR, MKI S 07 F9/165, C 10 M 1/26. Sposob polucheniya depressornykh prisadok dlya ostatochnykh nefteproduktov. No 3822177/23-04; Applied: 01.11.84; Published: 15.07.86, Bulletin No 26. (In Russian).
9. Agaev, S. G., Taranova, L. V., & Gamidov, R. S. A. S. 1063802 SSSR, MKI S 07 S 76/46; S 10 M 1/26. Sposob polucheniya depressornykh prisadok dlya nefteproduktov. No 3444412/40-23; Applied: 24.05.82; Published: 30.12.83; Bulletin No 48. (In Russian).
10. Khalin, A. N., Agaev, S. G., Zempljansky, E. O., & Mozyrev, A. G. (2007). Pour-point depressants for crude oils in West Siberia. Oil and Gas Studies, (3), pp. 72-77. (In Russian).

11. Glazunov, A. M. (2004). Razrabotka polikondensatsionnykh depressornykh prisadok dlya dizel'nykh topliv. Diss. kand. tekhn. nauk. Tyumen, 213 p. (In Russian).

12. Glazunov, A. M. (2004). Razrabotka polikondensatsionnykh depressornykh prisadok dlya dizel'nykh topliv: Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk. Astrakhan, 24 p. (In Russian).

#### **Сведения об авторах**

**Глазунов Александр Михайлович**, к. т. н., доцент кафедры переработки нефти и газа, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, e-mail: glazunovam@tyuiu.ru

**Мозырев Андрей Геннадьевич**, к. т. н., доцент, заведующий кафедрой переработки нефти и газа, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

**Семухин Сергей Петрович**, к. пед. н., доцент кафедры переработки нефти и газа, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

**Землянский Евгений Олегович**, к. х. н., доцент кафедры переработки нефти и газа, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

#### **Information about authors**

**Alexander M. Glazunov**, Candidate of Engineering, Associate Professor at the Department of Oil and Gas Processing, Industrial University of Tyumen, e-mail: glazunovam@tyuiu.ru

**Andrey G. Mozyrev**, Candidate of Engineering, Associate Professor, Head of the Department of Oil and Gas Processing, Industrial University of Tyumen

**Sergey P. Semuhin**, Candidate of Pedagogy, Associate Professor at the Department of Oil and Gas Processing, Industrial University of Tyumen

**Evgeny O. Zemlyanskiy**, Candidate of Chemicals, Associate Professor at the Department of Oil and Gas Processing, Industrial University of Tyumen