

Т. С. Меньшикова, Д. А. Халикова

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ПРИМЕНЕНИИ ПЕРОКСИДОВ И АЛКИЛНИТРАТОВ В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК, ПОВЫШАЮЩИХ ЦЕТАНОВОЕ ЧИСЛО ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ*Ключевые слова: присадка, алкилнитраты, пероксиды.**Данная статья показывает отличие между присадками, в состав которых входит алкилнитраты и пероксиды. Представлен краткий обзор сравнений основных показателей. Показана необходимость развития производства цетаноповышающих присадок.**Key words: additive, alkyl nitrates, peroxides.**This article shows difference between additives into which structure enters alkyl nitrates and peroxides. The short review of comparisons of the main indicators is presented. In this article is shown need of development of production of cetane additives.*

Последнее время в России наблюдается увеличение потребления дизельного топлива с одновременным ужесточением требований к их качеству. В России существуют и действуют 2 стандарта на дизельные топлива: ГОСТ 305–82 и ГОСТ Р 52368–2005. Последний стандарт соответствует требованиям европейского стандарта EN590. Производство такого топлива невозможно без добавки присадок различного функционального назначения: противоизносных, цетаноповышающих, а в зимний период времени и депрессорных. Все необходимые присадки могут вырабатываться в нашей стране. Тем не менее, для производства топлив, удовлетворяющих европейским стандартам качества, заводы закупает присадки за рубежом. Причина заключается в том, что при современных невысоких потребностях в присадках изготовители не заинтересованы вкладывать средства в разработку и организацию производства новой технологически сложной продукции. Однако в ближайшей перспективе это положение должно измениться [1].

Об актуальности данной темы свидетельствует, наблюдаемая необходимость в качественных присадках к моторным топливам, и в частности к дизельному топливу.

Из различных групп соединений, подвергавшихся исследованиям и проверке, наиболее эффективными промоторами самовоспламенения оказались нитраты и перекиси различных типов. Качество этих присадок может быть оценено следующими показателями [2]:

а) степенью повышения цетанового числа топлива при добавлении присадки;

б) стабильностью, т.е. способностью топлива с присадкой сохранять повышенное цетановое число при длительном хранении топлива;

в) состоянием двигателя после длительной его работы на топливе, содержащем присадки.

Наибольший практический интерес из исследованных присадок представляют перекись ацетона, этилнитрат и изоамилнитрат. Эти присадки, будучи достаточно эффективными, обладают необходимой безопасностью в отношении взрывов и вполне удовлетворительной стабильностью [2].

Многие годы алкилнитраты преобладали в качестве коммерческих цетановых присадок. Ал-

килнитраты дешевы на мировом рынке, поэтому их импорт в Россию пока более выгоден, чем собственное производство. Но при достаточно высокой эффективности характеризуются рядом серьезных недостатков. Они токсичны, коррозионно-агрессивны и ухудшают цвет топлив при хранении. Кроме того, при хранении топлив их эффективность постепенно снижается [3]. Поэтому попытки создания промоторов воспламенения на основе других соединений не прекращаются.

Из органических пероксидов практический интерес представляют собой диалкил- и диарилпероксиды. Они наиболее устойчивы при хранении и нагревании и не разлагаются в контакте с водой, олефинами и другими соединениями, которые могут присутствовать в товарных топливах. Наиболее популярный из пероксидов ди-трет-бутилпероксид (за рубежом), отечественная промышленность выпускает дикумилпероксид. Преимуществом пероксидов является их хорошая совместимость с противоизносными присадками, отсутствие коррозионной агрессивности, меньшая токсичность и взрывоопасность, хорошая совместимость с присадками других типов. Заметим, что в связи с ограничением содержания азота в дизельном топливе Калифорнийская комиссия по воздушным ресурсам предусматривает постепенный переход на выпуск дизельных топлив с пероксидами. На основе анализа публикаций, посвященных применению алкилнитратов и пероксидов в таблице 1 проведено сравнение свойств этих промоторов [4].

За рубежом наиболее интенсивно исследует сравнительно недорогой и наиболее удобный в обращении ди-трет-бутилпероксид (ДТБП) [4]. Отечественная промышленность выпускает ди-трет-бутилпероксид в виде жидкости с температурой вспышки 80°C и содержанием основного вещества не менее 95%. Интерес представляет и дикумилпероксид — кристаллическое вещество с температурой плавления около 40°C. Промотирующая эффективность этих соединений исследована на установке УИТ-1 по методу ISO 5165-1998 в дизельном топливе с исходным значением ЦЧ=48 [4].

Таблица 1 - Сравнение свойств алкилнитратов и пероксидов [4]

Свойство	Алкилнитраты	Алкилпероксиды
Способность повышать цетановое число	При концентрации присадки 0,3% ЦЧ повышается на 2-6 ед.	По статистическим данным можно полагать, что эффективность пероксидов составляет около 85% от эффективности алкилнитратов
Рабочая концентрация	0,05-0,3%	0,05-0,3%
Взрывоопасность	Взрывоопасны	В основном устойчивы к удару и трению
Стабильность при хранении	Могут разлагаться со взрывом	Устойчивы при хранении в обычных условиях
Влияние на окислительную стабильность топлив	Ускоряют окисление топлива, увеличивают смолообразование	Слабо влияют на окисление топлива
Влияние на повышение концентрации азота в топливе	При концентрации 2-этилгексилнитрата 0,1% концентрация азота в топливе увеличивается на 80 мг/л топлива	Не содержат азота
Влияние на противозносные свойства топлив	Ухудшают	Не влияют
Совместимость с противоизносными присадками	Плохая	Хорошая
Совместимость с конструкционными материалами	Коррозионно-агрессивны по отношению к металлам	Совместимы с металлами и плохо совместимы с герметиками
Токсичность	Токсичны (DL ₅₀ циклогексилнитрата-435мг/кг)	Малотоксичны (DL ₅₀ дикумилпероксида-5000мг/кг)
Относительная стоимость (стоимость алкилнитратов принята за единицу)	1	1,5-2

Многие исследователи считают, что чем ниже цетановое число исходного дизельного топлива, тем выше его чувствительность (приемистость) к присадкам. Однако анализ данных различных исследователей [5] приводит к выводу, что скорее существует обратная зависимость — чем выше цетановое число топлива, тем выше его чувствительность к присадкам. [6]

Присадки, увеличивающие полноту сгорания, действуют на всех стадиях горения. Основной их эффект заключается в экономии топлива. Кроме того, они уменьшают нагарообразование в камере сгорания и коксоотложение на распылителях форсунок, уменьшают дымность и токсичность выхлопа. Для снижения дымности используют каталитический дожиг и присадки. Кроме повышения цетанового числа (на 10 - 12 единиц), присадки позволяют улучшать пусковые характеристики при низкой температуре и уменьшить нагарообразование.

В настоящее время роль цетаноповышающих присадок неуклонно возрастает. Это связано, в первую очередь, с созданием дизельных двигателей нового поколения, рассчитанных на топлива с более высокими цетановыми числами.

Литература

1. *Меньшикова Т.С.* Актуальность проблемы разработки цетаноповышающих присадок к дизельному топливу. /Т.С. Меньшикова, Д.А. Халикова.//Вестник Казанского технологического университета Т. 14№2; М-во образования и науки РФ, Казан.гос.ун-т.-Казань: КГТУ,2011-С110-112
2. *Капустин В.М.*, Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР/ В.М. Капустин,С.Г. Кулес, Р.Г. Бертолусини М.: Химия, 1995.-304 с.
3. *Саблина З.А, Гуреев А.А.* Присадки к моторным топливам м., химия 1977-258с.
4. *Данилов А.М.* Присадки к топливам./ А.М.Данилов// Химия и технология топлив и масел-№ 2- 2007- С.50
5. *Данилов А.М.* Введение в химмотологию./ А.М. Данилов.-М., Техника, ООО "ТУМА ГРУПП", 2002, 464 с.
6. *Данилов А.М.* Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив./ А.М. Данилов.- М., Химия, 1996, 232 с.