

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научная статья

УДК 665.6/.7:54.057:665.753.4:665.7.035.2

EDN: WBDOPA

DOI: 10.21285/achb.962



Синтез и исследование функциональных свойств азотсодержащих производных алкенилянтарной кислоты в дизельных топливах разного состава

А.Д. Тубельцева[✉], Л.В. Иванова, О.А. Лисечко

Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Российская Федерация

Аннотация. Целью исследования являлось проведение синтеза амидов разного строения с последующим их испытанием в летних гидроочищенных дизельных топливах различного углеводородного состава в качестве диспергаторов парафинов совместно с депрессором на основе сополимера этилена и винилацетата. Для испытуемых базовых летних гидроочищенных дизельных топлив были определены молекулярно-массовое распределение н-алканов, фракционный состав, плотность, кинематическая вязкость, низкотемпературные характеристики, содержание серы. Синтез целевых соединений проводился по известным методикам. Их структуры были подтверждены методом инфракрасной спектроскопии. Для каждого продукта были определены щелочное число и кислотное число с помощью методов, описанных в стандартах ASTM. Оценка низкотемпературных параметров осуществлялась по известным методикам стандартов ASTM, отечественных государственных стандартов, а также СТО 11605031-041-2010 Всероссийского научно-исследовательского института по переработке нефти. В результате проведенной работы для полученных образцов дизельных топлив, в том числе содержащих композиции присадок, определены низкотемпературные характеристики: температура застывания, температура помутнения, предельная температура фильтруемости, а также седиментационная устойчивость в условиях холодного хранения. Установлено, что синтезированные в работе амиды в зависимости от их алкенильного радикала, а также состава испытуемого дизельного топлива улучшают низкотемпературные свойства топлив, в частности повышают седиментационную устойчивость в условиях холодного хранения. Проведено исследование зависимости проявления диспергирующих свойств синтезированных амидов от их строения и молекулярно-массового распределения н-алканов в базовых летних дизельных топливах.

Ключевые слова: дизельное топливо, депрессорно-диспергирующие присадки, азотсодержащие соединения, амиды, диспергаторы парафинов

Для цитирования: Тубельцева А.Д., Иванова Л.В., Лисечко О.А. Синтез и исследование функциональных свойств азотсодержащих производных алкенилянтарной кислоты в дизельных топливах разного состава // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. № 1. DOI: 10.21285/achb.962. EDN: WBDOPA.

CHEMICAL SCIENCES

Original article

Synthesis of nitrogen-containing derivatives of alketyl succinic acid and their functional properties in diesel fuels of different compositions

Anna D. Tubeltseva[✉], Lyudmila V. Ivanova, Olesya A. Lisechko

Gubkin University, Moscow, Russian Federation

Abstract. The study was aimed at synthesizing amides of different structures and their subsequent testing as paraffin dispersants in hydrotreated summer diesel fuels of different hydrocarbon compositions together with a depressor additive based on ethylene and vinyl acetate copolymer. The following parameters were determined for the hydrotreated

base summer diesel fuels under study: molecular weight distribution of n-alkanes, fractional composition, density, kinematic viscosity, low-temperature properties, and sulfur content. The target compounds were synthesized using known procedures. Their structures were confirmed via infrared spectroscopy. For each product, the alkaline and acid numbers were determined using methods described in ASTM standards. The low-temperature parameters were estimated according to the known procedures given in ASTM standards, domestic state standards, as well as STO 11605031-041-2010 of the All-Russian Research Institute for Oil Refining. For the obtained diesel fuel samples, including those containing the additive, the following low-temperature properties were determined: pour point, cloud point, cold filter plugging point, as well as sedimentation stability under cold storage conditions. The amides synthesized in this work were found to improve the low-temperature properties of fuels depending on their alkenyl radical, as well as the composition of the analyzed diesel fuel; in particular, they increase the sedimentation stability under cold storage conditions. The article studied the dependence of the dispersing properties of synthesized amides on their structure and the molecular weight distribution of n-alkanes in the base summer diesel fuels.

Keywords: diesel fuel, depressant-dispersant additives, nitrogen-containing compounds, amides, paraffin dispersants

For citation: Tubeltseva A.D., Ivanova L.V., Lisechko O.A. Synthesis of nitrogen-containing derivatives of alkenyl succinic acid and their functional properties in diesel fuels of different compositions. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(1). (In Russian). DOI: 10.21285/achb.962. EDN: WBDOPA.

ВВЕДЕНИЕ

В силу особенностей географического положения и климатических условий в России высока потребность в низкозастывающих топливах, и она неизменно возрастает. Для производства таких топлив могут применяться различные технологии: к примеру, используются гидрокаталитические процессы (катализическая депарафинизация, гидрокрекинг, изодепарафинизация), осуществляется снижение температуры конца кипения дизельной фракции. Существует метод удаления н-алканов с помощью экстрактивной кристаллизации. В некоторых случаях низкотемпературные характеристики дизельного топлива можно корректировать путем добавления керосина [1, 2]. При производстве низкозастывающих топлив также широко используют композиции депрессорно-диспергирующих присадок [3–5]. Тем не менее в современных условиях, когда импорт присадок данного класса значительно ограничен, российский рынок испытывает серьезный дефицит в таких продуктах¹.

Диспергаторы парафинов применяются для предотвращения осаждения кристаллов н-алканов из дизельного топлива при пониженных температурах, которое приводит к забиванию топливных фильтров в автомобилях, появлению неоднородности топлива внутри резервуаров для хранения и, как следствие, снижению качества дизельного топлива при отгрузке потенциальному потребителю, ухудшению процесса горения топлива внутри камеры сгорания двигателя^{2–4} [6–9]. Из научных публикаций известно, что азотсодержащие соединения, такие как сукциниимида, амиды, четвертичные соли аммония, могут проявлять диспергирующее действие по отношению к продуктам нагарообразования в горюче-смазочных

материалах⁵ [10–12], а также к парафинам тяжелых углеводородных систем [13–17]. В связи с этим целью данного исследования являлся синтез и испытание амидов разного состава в качестве диспергирующих присадок для дизельных топлив и исследование механизма их действия в зависимости от химического состава синтезированных амидов и от химического состава топлива, в котором они испытывались.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез целевых амидов проводили по известным методикам:

1) получение алкенилянтарного ангидрида с радикалами $R = C_{12}C_{14}, C_{16}C_{18}, C_{20}C_{24}$ – при температуре $T = 210\text{--}220^\circ\text{C}$ в условиях интенсивного перемешивания, время реакции $t = 10\text{ ч}$ [18];

2) амидирование – при температуре $T = 144^\circ\text{C}$ в растворителе о-ксилоле, время реакции $t = 4\text{--}5\text{ ч}$ [19].

Синтез амида этилендиаминетрауксусной кислоты проводился следующим образом: при температуре $T = 190^\circ\text{C}$ в условиях постоянного перемешивания, мольное соотношение этилендиаминетрауксусной кислоты и амина составляло 1:4 [20].

Структуры полученных соединений были подтверждены с помощью инфракрасных (ИК) спектров, полученных на ИК-Фурье-спектрометре Agilent Technologies Cary 660 (Agilent Technologies, США). В ИК-спектрах амидов отслеживали полосы поглощения, характерные для: валентных колебаний связи C=O при $1670\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$, валентных колебаний карбонильной группы при 1700 cm^{-1} .

Для синтезированных продуктов были определены такие показатели, как щелочное число (по ASTM D 2896⁶) и кислотное число (по ASTM D 664⁷) (табл. 1).

¹ Рынок топливных присадок в РФ: подводим первые итоги импортозамещения // Oduvanchik-him.ru. Режим доступа: <https://oduvanchik-him.ru/info/blog/rynek-toplivnykh-prisadok-v-rf-podvodim-pervye-itogi-importozameshcheniya> (дата обращения: 15.07.2024).

² Brown G.I., Tack R.D., Chandler J.E. An additive solution to the problem of wax settling in diesel fuels: SAE technical paper 881652. 1988. DOI: 10.4271/881652.

³ Mikkonen S., Tenhunen E. Deposits in diesel fuel-injection pumps caused by incompatibility of fuel and oil additives: SAE technical paper 872119. 1987. DOI: 10.4271/872119.

⁴ Barry E.G., Hills F.J., McCabe L.J. Diesel fuel – availability, trends and performance: SAE technical paper 790921. 1979. DOI: 10.4271/790921.

⁵ Данилов А.М. Применение присадок в топливах: справочник. СПб.: Химиздат, 2010. 368 с.

⁶ ASTM D 2896. Standard test method for base number of petroleum products by potentiometric perchloric acid titration.

⁷ ASTM D 664. Test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration.

Таблица 1. Качественные показатели синтезированных продуктов

Table 1. Qualitative characteristics of the synthesized products

Показатель	Продукт			
	1	2	3	4
Алкенильный радикал	C ₁₂ -C ₁₄	C ₁₆ -C ₁₈	C ₂₀ -C ₂₄	-
Кислотное число, мг KOH/г	58,6	55,0	53,8	0,6
Щелочное число, мг KOH/г	11,2	19,1	15,2	73,2

Полученные соединения были испытаны в качестве диспергаторов парафинов в композиции с депрессором в двух летних гидроочищенных дизельных топливах разных производителей. Физико-химические характеристики топлив (табл. 2) определялись стандартными методами. Молекулярно-массовое распределение н-алканов в топливах (рис. 1) устанавливали с помощью газового хроматографа Agilent Technologies 7890A (Agilent Technologies, США) на капиллярной колонке с

неполярной фазой HP-1 в соответствии с ASTM D 2887⁸. Оценку седиментационной устойчивости для образцов топлив проводили по методу СТО 11605031-041-2010 (метод Всероссийского научно-исследовательского института по переработке нефти)⁹.

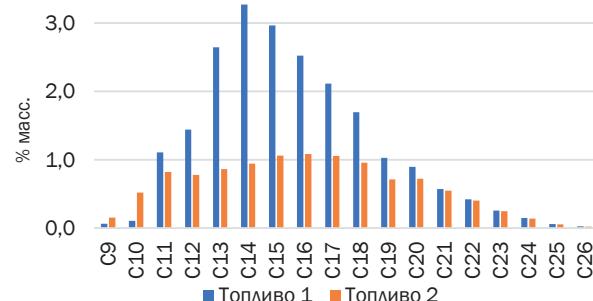


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение н-алканов в испытуемых дизельных топливах 1 и 2

Fig. 1. Molecular-mass distribution of n-alkanes in the studied diesel fuels 1 and 2

Таблица 2. Физико-химические характеристики и молекулярно-массовое распределение подгрупп н-алканов в исследуемых дизельных топливах 1 и 2

Table 2. Physicochemical characteristics and molecular weight distribution of n-alkanes in the studied diesel fuels 1 and 2

Показатель	Значение		Метод определения
	Топливо 1	Топливо 2	
Температура помутнения, °С	-10	-5	EN 23015:1994 ¹⁰
Температура застывания, °С	-21	-15	ГОСТ 20287-91 ¹¹
Предельная температура фильтруемости, °С	-11	-5	ГОСТ 22254-92 ¹²
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	3,018	3,156	ГОСТ 33-2016 ¹³
Плотность при 15 °С, кг/м ³	825,0	836,5	ГОСТ 31392-2009 ¹⁴
Содержание серы, ppm	<10	<10	ГОСТ Р 51947-2002 ¹⁵
Фракционный состав			
- при температуре 250 °С, % об.	24	27	ГОСТ ISO 3405-2013 ¹⁶
- при температуре 360 °С, % об.	-	97	
Температура отгона 95% (по объему), °С	340	345	ГОСТ ISO 3405-2013 ¹⁶
Подгруппы н-алканов			
- низкомолекулярные C ₉ -C ₁₅ , %	10,90	5,10	
- среднемолекулярные C ₁₅ -C ₂₁ , %	8,30	5,10	
- высокомолекулярные C ₂₂ -C ₂₆ , %	0,67	0,90	
Итого, %	20,08	11,10	ASTM D 2887 ⁸

⁸ ASTM D 2887. Standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography.

⁹ СТО 11605031-041-2010. Дизельное топливо с депрессорными присадками. Метод квалификационной оценки седиментационной устойчивости при отрицательных температурах. М.: Изд-во ОАО «ВНИИ НП», 2010.

¹⁰ EN 23015:1994. Petroleum products – determination of cloud point.

¹¹ ГОСТ 20287-91. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания. М.: Издательство стандартов, 1994.

¹² ГОСТ 22254-92. Топливо дизельное. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре. М.: Комитет по стандартизации и метрологии СССР, 1992.

¹³ ГОСТ 33-2016. Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости. М.: Стандартинформ, 2017.

¹⁴ ГОСТ 31392-2009. Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности (удельного веса) и плотности в градусах API ареометром. Минск: Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2009.

¹⁵ ГОСТ Р 51947-2002. Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии. М.: Госстандарт России, 2002.

¹⁶ ГОСТ ISO 3405-2013. Нефтепродукты. Определение фракционного состава при атмосферном давлении. М.: Стандартинформ, 2014.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По итогу синтетического этапа работы было получено четыре образца амидов алкенилянтарной кислоты: амид с радикалами $R = C_{12}-C_{14}$ (продукт 1), амид с радикалами $R = C_{16}-C_{18}$ (продукт 2), амид с радикалами $R = C_{20}-C_{24}$ (продукт 3), амид этилендиаминетрауксусной кислоты (продукт 4).

Полученные в ходе синтезов продукты и их композиции были растворены в дизельных топливах разных производителей и испытаны в качестве диспергаторов парафинов совместно с депрессором на основе сополимера этилена и винилацетата в рассматриваемых летних гидроочищенных дизельных топливах 1 и 2 (табл. 3, 4).

Таблица 3. Низкотемпературные свойства образцов дизельного топлива 1 с депрессорно-диспергирующими присадками, включающими синтезированные продукты

Table 3. Low-temperature properties of the diesel fuel 1 samples with depressant-dispersing additives, including the synthesized products

Образец	Показатель		
	$T_{\text{пом.}}, ^\circ\text{C}$	$\text{ПТФ}, ^\circ\text{C}$	$T_3, ^\circ\text{C}$
0	-10	-11	-21
1.0	-11	-25	-34
1.1	-12	-21	-39
1.2	-13	-22	-39
1.3	-11	-25	-38
1.к1	-13	-23	-39
1.к2	-13	-23	-39

Примечание. Здесь и далее $T_{\text{пом.}}$ – температура помутнения; ПТФ – предельная температура фильтруемости; T_3 – температура застывания.

Таблица 4. Низкотемпературные свойства образцов дизельного топлива 2 с депрессорно-диспергирующими присадками, включающими синтезированные продукты

Table 4. Low-temperature properties of the diesel fuel 2 samples with depressant-dispersing additives, including the synthesized products

Образец	Показатель		
	$T_{\text{пом.}}, ^\circ\text{C}$	$\text{ПТФ}, ^\circ\text{C}$	$T_3, ^\circ\text{C}$
0	-5	-5	-15
2.0	-5	-14	-42
2.1	-7	-10	-39
2.2	-5	-14	-45
2.3	-5	-13	-42

В результате анализа полученных данных (см. табл. 1, рис. 1) для базовых летних гидроочищенных дизельных топлив можно заметить значительные различия в молекулярно-массовом распределении *n*-алканов в топливах 1 и 2, что отражается на их физико-химических свойствах. Топливо 1 обладает лучшими низкотемпературными характеристиками: температурой помутнения $T_{\text{пом.}}$, температурой застывания T_3 , предельной температурой фильтруемости ПТФ.

Концентрация депрессора во всех образцах топлива 1 составляла 400 ppm, в образцах же топлива 2 она равнялась 600 ppm. Концентрации депрессора были

подобраны в рамках предварительных исследований как проявившие максимальную депрессию низкотемпературных показателей.

Из данных табл. 3 видно, что введение в топливо 1 только депрессора (образец 1.0) позволило снизить температуру застывания на 13 °C, а предельную температуру фильтруемости на 14 °C по сравнению с образцом базового дизельного топлива (0). При введении в топливо совместно с депрессором синтезированных амидов (образцы 1.1, 1.2, 1.3) в качестве диспергатора температура застывания понизилась относительно образца, содержащего только депрессор (1.0), на 4–5 °C.

Одним из наиболее важных эксплуатационных показателей дизельного топлива при его использовании в холодный период года является предельная температура фильтруемости. Как видим, данный показатель при введении в топливо синтезированных в работе амидов несколько ухудшается, за исключением образца 1.3, полученного на основе амида алкенилянтарной кислоты с $R = C_{20}-C_{24}$.

Отмечено, что с увеличением длины алкенильного радикала в амивах алкенилянтарной кислоты с $C_{12}-C_{14}$ до $C_{20}-C_{24}$, применяемых в качестве диспергатора, происходит улучшение предельной температуры фильтруемости с минус 21 до минус 25 °C.

Известно, что промышленные диспергаторы, как правило, представляют собой композиции, включающие два и более компонентов. В ходе работы были приготовлены композиции, составленные из синтезированных амидов. Образец 1.к1 включал амиды алкенилянтарной кислоты с различными алкенильными радикалами в следующих соотношениях: $C_{12}-C_{14}:C_{16}-C_{18}:C_{20}-C_{24} = 3,5:3,0:1,0$, согласно распределению *n*-алканов в дизельном топливе 1. Образец 1.к2 состоял из амида алкенилянтарной кислоты с алкенильным радикалом $C_{16}-C_{18}$ и вторичного амида этилендиаминетрауксусной кислоты в соотношении 2,33:1,00 соответственно. При использовании в качестве диспергатора данных композиций в дизельном топливе 1 существенных улучшений низкотемпературных характеристик относительно образца 1.2 не наблюдалось, они остались на том же уровне.

Из данных, полученных для дизельного топлива 2 (см. табл. 4), видно, что введение в топливо только депрессора (образец 2.0) позволяет снизить температуру застывания на 27 °C, а предельную температуру фильтруемости на 9 °C по сравнению с образцом базового дизельного топлива 2 (образец 0'). Лучший результат по депрессии температуры застывания для данного топлива продемонстрировал образец, в состав которого входит амид алкенилянтарной кислоты с $R = C_{16}-C_{18}$ (образец 2.2). Сопоставимый результат по данному показателю относительно образца сравнения, содержащего только депрессор (образец 2.0), наблюдается для образца 2.3 (амид алкенилянтарной кислоты с $R = C_{20}-C_{24}$).

По температуре помутнения лучший результат был зафиксирован для образца, содержащего амид алкенилянтарной кислоты с $R = C_{12}-C_{14}$ (образец 2.1). По предельной температуре фильтруемости сопоставимый с образцом сравнения 2.0 результат продемонстрировал образец 2.2 (амид алкенилянтарной кислоты с $R = C_{16}-C_{18}$). Такой «разброс» показателей эффективности действия

присадок говорит о том, что механизмы действия диспергатора на различных стадиях кристаллизации парафина в топливе (появление первых кристаллов (температура помутнения), рост образовавшихся структур (пределная температура фильтруемости) и образование пространственной структуры (температура застывания)) несколько отличаются. В связи с этим на разных стадиях кристаллизации парафина проявляют себя амиды алкенилянтарной кислоты с разной длиной алкенильного радикала.

Наиболее важным квалификационным показателем для дизельных топлив является седиментационная устойчивость топлива в условиях холодного хранения. Она определяет устойчивость топлив к расслоению при длительном воздействии низких температур. Оценку данного показателя проводили по методу СТО 11605031-041-2010 (метод Всероссийского научно-исследовательского института по переработке нефти)⁹ при температурах на 5 °C ниже температуры помутнения (табл. 5, 6).

Таблица 5. Седиментационная устойчивость образцов дизельного топлива 1 с депрессорно-диспергирующими присадками, включающими синтезированные продукты, в условиях холодного хранения

Table 5. Sedimentation stability of diesel fuel 1 samples with depressant-dispersing additives, including the synthesized products, under cold storage conditions

Образец	Показатель				
	ПТФ, °C	ПТФ верха, °C (Х.Х.)	ПТФ низа, °C (Х.Х.)	ΔПТФ, °C	Расслоение, %
0	-11	-11	-11	0	Неявно
1.0	-25	-26	-21	4	63
1.1	-22	-29	-26	7	33
1.2	-22	-20	-20	2	0
1.3	-25	-24	-24	1	5
1.к1	-23	-23	-21	2	1
1.к2	-23	-23	-21	2	0

Примечание. Здесь и в табл. 6 Х.Х. – условия холодного хранения.

Испытания топлива 1, содержащего депрессорно-диспергирующие присадки, включающие синтезированные амиды, показали (см. табл. 5), что наилучший результат наблюдается для образца топлива 1.2, содержащего в качестве диспергатора амид алкенилянтарной кислоты с R = C₁₆-C₁₈. Данный образец прошел испытание на холодное хранение в полной мере – расслоения топлива в течение 16 ч не наблюдалось, а разница в предельной температуре фильтруемости верхнего, нижнего слоя и исходного образца составила 1 °C. В образце топлива 1.3, содержащего в качестве диспергатора амид алкенилянтарной кислоты с R = C₂₀-C₂₄, наблюдалось небольшое расслоение, при этом разница предельной температуры фильтруемости верхнего, нижнего слоя и исходного образца являлась допустимой согласно СТО. Образец топлива 1.1 (в качестве диспергатора использовался амид алкенилянтарной кислоты с R = C₁₂-C₁₄) не прошел испытание ни по одному критерию.

Таблица 6. Седиментационная устойчивость образцов дизельного топлива 2 с депрессорно-диспергирующими присадками, включающими синтезированные продукты, в условиях холодного хранения

Table 6. Sedimentation stability of diesel fuel 2 samples with depressant-dispersing additives, including the synthesized products, under cold storage conditions

Образец	Показатель				
	ПТФ, °C	ПТФ верха, °C (Х.Х.)	ПТФ низа, °C (Х.Х.)	ΔПТФ, °C	Расслоение, %
0	-5	-6	-4	2	0 (градиент)
2.0	-14	-17	-6	11	55
2.1	-10	-14	-6	8	92
2.2	-14	-16	-9	7	25
2.3	-13	-16	-13	3	27

Результаты испытания образца топлива 1.к1, содержащего в качестве диспергатора композицию на основе смеси аминов алкенилянтарной кислоты с радикалами C₁₂-C₁₄, C₁₆-C₁₈, C₂₀-C₂₄ (см. табл. 5), показали результат, близкий к успешному: в момент окончания эксперимента расслоение топлива составило только 1%, при этом разница предельной температуры фильтруемости верхнего, нижнего слоя и исходного образца не превысила 2 °C.

Образец топлива 1.к2, содержащий в своем составе композицию, включающую амид этилендиаминтетракускусной кислоты и амид алкенилянтарной кислоты с R = C₁₆-C₁₈, прошел испытание на седиментационную устойчивость в полной мере.

Приведенные данные наглядно демонстрируют работу синтезированных продуктов и их композиций в качестве диспергаторов парафинов, поскольку в их отсутствии (образец 1.0, содержащий только депрессор) наблюдается наибольшее расслоение. Это указывает на то, что на расслаиваемость дизельного топлива в условиях холодного хранения влияет именно депрессор, так как в базовом топливе расслоение не проявляется.

По результатам испытания линейки аминов алкенилянтарной кислоты в топливе 2 (см. табл. 6) на седиментационную устойчивость в условиях холодного хранения видно, что ни один из образцов (2.1–2.3) не показал положительного результата. Учитывая, что в данном топливе содержится более высокая относительная доля высокомолекулярных n-алканов, а также более высокое их абсолютное содержание, можно сделать вывод, что амины данного строения в данной концентрации (400 ppm) не проявляют диспергирующего эффекта, то есть следует продолжать поиск их оптимальной структуры и рабочих концентраций.

Для выявления характера влияния на кристаллизацию n-парафинов в топливах депрессорно-диспергирующих присадок, в состав которых входил только депрессор, и присадок, включающих депрессор и синтезированные в работе амины различного состава в качестве диспергаторов, были проанализированы молекулярно-массовые распределения n-алканов верхнего и нижнего слоя испытуемых образцов топлива 1 (рис. 2) и топлива 2 (рис. 3) после испытания на седиментационную устойчивость.

На полученных гистограммах молекулярно-массового распределения *n*-алканов в верхних и нижних слоях дизельного топлива 1 (см. рис. 2) видно, что для успешно прошедших испытание на холодное хранение образцов 1.2 и 1.3, показавших результаты, близкие к удовлетворительным, распределение *n*-алканов в верхнем

и нижнем слоях идентичное. Это говорит о том, что размеры кристаллов парафина имеют оптимальный размер, позволяющий им равномерно распределяться во всем объеме топлива. В то же время в образце 1.1, содержащем в качестве диспергатора амид с $R = C_{12}-C_{14}$, как и в образце 1.0, содержащем в своем составе

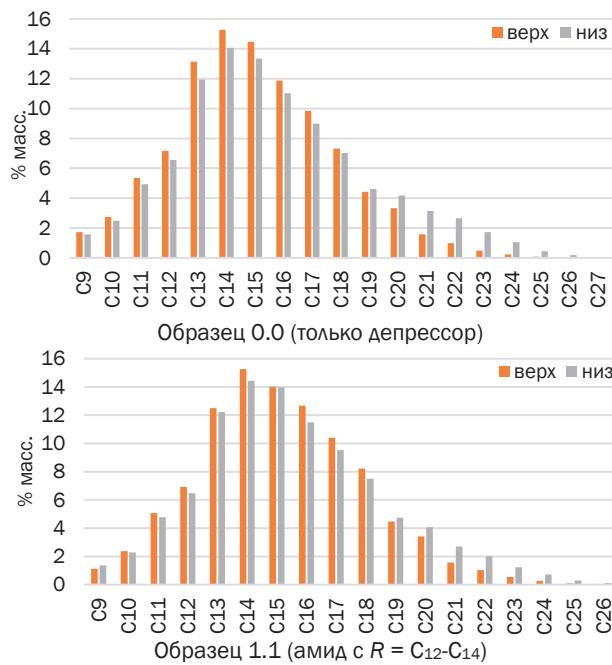


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в верхнем и нижнем слоях испытуемых образцов дизельного топлива 1

Fig. 2. Molecular-mass distribution of *n*-alkanes in the upper and lower layers of the tested diesel fuel 1 samples

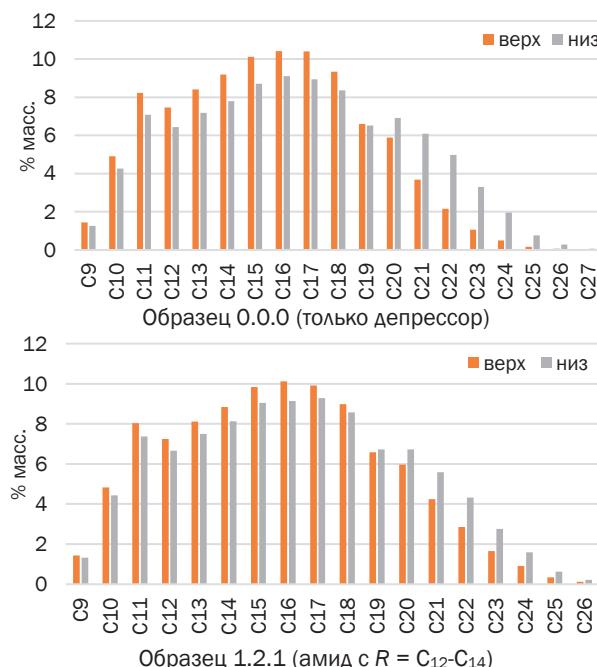
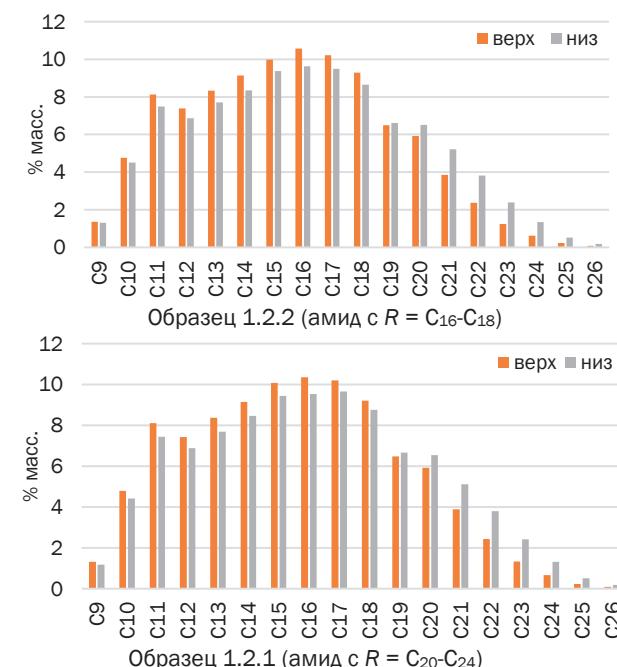
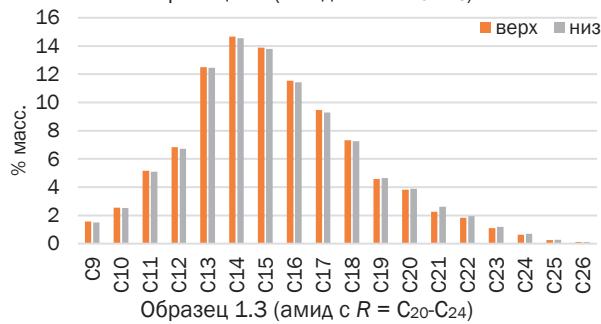
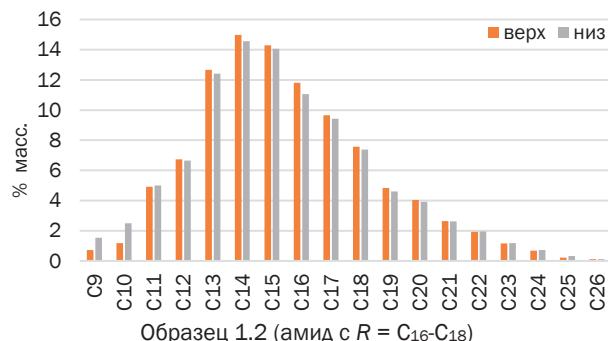


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в верхнем и нижнем слоях испытуемых образцов дизельного топлива 2

Fig. 3. Molecular-mass distribution of *n*-alkanes in the upper and lower layers of the tested diesel fuel 2 samples



только депрессор, нижний слой обогащен твердыми н-парафинами C_{19+} .

На гистограммах молекулярно-массового распределения н-алканов в верхних и нижних слоях топлива 2 (см. рис. 3) видно, что ни один из образцов линейки амидов не прошел испытание на седиментационную устойчивость в условиях холодного хранения успешно. Для всех образов, начиная с н-алкана C_{19} , отмечается преобладание парфинов в нижнем слое над этим же показателем в верхнем слое, как и для не прошедших испытание образцов топлива 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе проведенного исследования выявлено, что длина алкенильного радикала в молекуле амида алкенилянтарной кислоты, используемого в качестве диспергатора, в сочетании с депрессором полимерного типа оказывает влияние на показатели низкотемпературных свойств образцов дизельных топлив. Проявляемый эффект зависит от молекулярно-массового распределения н-алканов в базовом дизельном топливе и может по-разному проявляться на различных стадиях структурообразования в системе «зарождение → рост

кристаллов → сцепление их с образованием пространственной структуры».

Показано, что расслоение летних гидроочищенных дизельных топлив с разным молекулярно-массовым распределением н-алканов наблюдается при введении депрессора полимерного типа, который в условиях холодного хранения способствует образованию более крупных кристаллов, обладающих меньшей седиментационной устойчивостью по сравнению с той, что наблюдается в присутствии диспергатора.

Экспериментально установлено, что наилучший показатель седиментационной устойчивости в условиях холодного хранения в присутствии депрессорно-диспергирующих присадок проявляет образец дизельного топлива с большим содержанием н-алканов и с преобладанием низко- и среднемолекулярных н-алканов (топливо 1). Данное топливо показало более высокую приемистость к депрессорно-диспергирующим присадкам, содержащим в качестве диспергатора амид алкенилянтарной кислоты с $R = C_{16}-C_{18}$, а также композицию, включающую амид алкенилянтарной кислоты с $R = C_{16}-C_{18}$ и амид этилendiаминтетрауксусной кислоты.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Камешков А.В., Гайле А.А. Получение дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами (обзор) // Известия Санкт-петербургского государственного технологического института (технического университета). 2015. N 29. С. 49–60. DOI: 10.15217/issn998984-9.2015.29.49. EDN: UDOGPB.
2. Афанасьев И.П., Алексеев С.З., Ишмузрин А.В., Лебедев Б.Л., Талалаев С.Ю. Разработка промышленной технологии производства зимнего дизельного топлива при последовательном совмещении процессов депарафинизации на катализаторе СГК-1 и гидрообессеривания на катализаторе КГУ-950 // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2014. N 4. С. 3–6. EDN: SFOADJ.
3. Бузырева Е.Д., Смышляева К.И. Диспергаторы парафинов для дизельного топлива // Актуальные проблемы науки и техники – 2022: материалы XV Междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых и специалистов. Уфа: УНПЦ «Издательство УГНТУ», 2022. Т. 1. С. 116–117.
4. Sun M., Rezaei N., Firoozabadi A. Mitigating paraffin wax deposition by dispersants and crystal modifiers in flow testing // Fuel. 2022. Vol. 324. Pt. C. P. 124687. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124687.
5. Rudyak K.B., Polyanskii K.B., Vereshchagina N.V., Zemtsov D.B., Panov D.M., Yumasheva T.M. Depressant and dispersant additives for diesel fuel. Components, brands, new technologies and developments // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2022. Vol. 58. P. 741–748. DOI: 10.1007/s10553-022-01444-x.
6. Iovleva E.L. Use of a depressant-dispersant additive during storage of diesel fuel // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2022. Vol. 990. P. 012003. DOI: 10.1088/1755-1315/990/1/012003.
7. Yang T., Yin S., Xie M., Chen F., Su B., Lin H., et al. Effects of N-containing pour point depressants on the cold flow properties of diesel fuel // Fuel. 2020. Vol. 272. P. 117666. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117666.
8. Яковлев Н.С., Агаев С.Г. Влияние физико-химических свойств депрессорных присадок на их эффективность в дизельных топливах // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2022. Т. 12. N 4. С. 612–619. DOI: 10.21285/2227-2925-2022-12-4-612-619. EDN: YBJNUE.
9. Ivanova L.V., Makarov I.A., Primerova O.V., Burov E.A., Sorokina A.S., Koshelev V.N. Comparative study of the depressant-dispersant additives efficiency in diesel fuel // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2022. Т. 65. N 3. С. 60–66. DOI: 10.6060/ivkkt.20226503.6446. EDN: ORMIIIF.
10. Данилов А.М. Новый взгляд на присадки к топливам (обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. N 2. С. 163–171. DOI: 10.31857/S0028242120020033. EDN: HQRENE.
11. Курзин А.В., Евдокимов А.Н. Топливные депрессорные присадки на основе эфиров жирных кислот таллового масла // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2021. N 237. С. 196–203. DOI: 10.21266/2079-4304.2021.237.196-203. EDN: EMLYEK.
12. Тубельцева А.Д., Иванова Л.В., Донская Е.С., Кошелев В.Н. Синтез и испытание амидов олеиновой кислоты в летних дизельных топливах // Технологии нефти и газа. 2022. N 6. С. 23–28. DOI: 10.32935/1815-2600-2022-143-6-23-28. EDN: BRXGHG.
13. Maithufi M.N., Joubert D.J., Klumperman B. Application of gemini surfactants as diesel fuel wax dispersants // Energy & Fuels. 2011. Vol. 25, no. 1. P. 162–171. DOI: 10.1021/ef1006287.
14. Patent no. 6786940B1, USA. Paraffin dispersants with a lubricity effect for distillates of petroleum products / B. Wenderoth, D. Hermeling. Application 19.10.1999; publication 27.04.2000.
15. Marie E., Chevalier Y., Brunel S., Eydoux F., Germainaud L., Flores P. Settling of paraffin crystals in cooled middle distillate fuels // Journal of Colloid and Interface

Science. 2004. Т. 269. N 1. С. 117-125. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.07.030.

16. Рудник Л.Р. Присадки к смазочным материалам: свойства и применение / пер. с англ.; под ред. А.М. Данилова. СПб.: Профессия, 2013. 927 с.

17. Савеленко В.Д., Ершов М.А., Махова У.А., Махмудова А.Э., Подлеснова Е.В., Низовцев А.В. [и др.]. Анализ рынка топливных присадок в России и перспективы импортозамещения // Нефтегазохимия. 2023. N 2. С. 12-19. DOI: 10.24412/2310-8266-2023-2-12-19. EDN: ISUWWF.

18. Исаев Н.З.о., Джавадова Н.А.Г. Основные методы синтеза и области применения алкенилсукцинидных ангиридов (мини-обзор) // Известия Тульского государственного

университета. Естественные науки. 2024. N 1. С. 3-20. DOI: 10.24412/2071-6176-2024-1-3-20. EDN: EWKMPL.

19. Кузьменко М.Ф., Давлетшин А.Р., Кузьменко Ф.Ф., Хамзин Ю.А., Шириязданов Р.Р., Хайрудинов И.Р. [и др.]. Синтез дисперсантов на основе алкенилсукцинидных для обеспечения соответствия моторных масел современным экологическим и эксплуатационным требованиям // Инноватика и экспертиза: научные труды. 2015. N 2. С. 80-91. EDN: VQZZYD.

20. Patent no. 6071993A, USA. Paraffin dispersants for crude oil middle distillates / B. Wenderoth, L. Uzelac, D. Faul, G. Dralle-Voss. Application 28.05.1997; publication 06.06.2020.

REFERENCES

- 1.** Kameshkov A.V., Gaile A.A. Production of diesel fuels with improved low temperature properties (review). *Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)*. (In Russian). 2015;29:49-60. DOI: 10.15217/issn998984-9.2015.29.49. EDN: UDOGPB.
- 2.** Afanasev I.P., Alekseev S.Z., Ishmurzin A.V., Lebedev B.L., Talalaev S.Yu. Development of industrial technology of the winter diesel fuel production with the sequential combination of the processes of deparaffination on the catalyst SGK-1 and the hydro-desulfurization on the catalyst of KGU-950. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tehnicheskie dostizheniya i peredovoi opyt*. 2014;(4):3-6. (In Russian). EDN: SFOADJ.
- 3.** Buzyreva E.D., Smyshlyayeva K.I. Paraffin dispersants for diesel fuel. *Aktualnye problemy nauki i tekhniki – 2022: materialy XV Mezhdunar. nauch-prakt. konf. molodykh uchenykh i spetsialistov = Current issues of science and technology -2022: Proceedings of the XVth International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists*. Ufa: Ufa State Petroleum Technological University; 2022, vol. 1, p. 116-117.
- 4.** Sun M., Rezaei N., Firoozabadi A. Mitigating paraffin wax deposition by dispersants and crystal modifiers in flow testing. *Fuel*. 2022;324:124687. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124687.
- 5.** Rudyak K.B., Polyanskii K.B., Vereshchagina N.V., Zemtsov D.B., Panov D.M., Yumasheva T.M. Depressant and dispersant additives for diesel fuel. Components, brands, new technologies and developments. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2022;58:741-748. DOI: 10.1007/s10553-022-01444-x.
- 6.** Iovleva E.L. Use of a depressant-dispersant additive during storage of diesel fuel. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2022;990:012003. DOI: 10.1088/1755-1315/990/1/012003.
- 7.** Yang T., Yin S., Xie M., Chen F., Su B., Lin H., et al. Effects of N-containing pour point depressants on the cold flow properties of diesel fuel. *Fuel*. 2020;272:117666. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117666.
- 8.** Yakovlev N.S., Agaev S.G. Influence of physicochemical properties of depressor additives on their performance in diesel fuels. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2022;12(4):612-619. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2022-12-4-612-619. EDN: YBJNUE.
- 9.** Ivanova L.V., Makarov I.A., Sorokina A.S., Burov E.A., Primerova O.V., Koshelev V.N. Comparative study of the depressant-dispersant additives efficiency in diesel fuel. *ChemChemTech*. 2022;65(3):60-66. (In Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226503.6446. EDN: ORMIIF.
- 10.** Daniilov A.M. A new look at fuel additives (review). *Neftekhimiya*. 2020;60(2):163-171. (In Russian). DOI: 10.31857/S0028242120020033. EDN: HQREHE.
- 11.** Kurzin A.V., Evdokimov A.N. Pour point depressants for fuels based on tall oil fatty acid esters. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj lesotehnicheskoy akademii*. 2021;237:196-203. (In Russian). DOI: 10.21266/2079-4304.2021.237.196-203. EDN: EMLYEK.
- 12.** Tubeltseva A.D., Ivanova L.V., Donskaya E.S., Koshelev V.N. Synthesis and study of oleic acid amides in the summer diesel fuels. *Oil and Gas Technologies*. 2022;6:23-28. (In Russian). DOI: 10.32935/1815-2600-2022-143-6-23-28. EDN: BRXGHG.
- 13.** Maithufi M.N., Joubert D.J., Klumperman B. Application of gemini surfactants as diesel fuel wax dispersants. *Energy & Fuels*. 2011;25(1):162-171. DOI: 10.1021/ef1006287.
- 14.** Wenderoth B., Hermeling D. *Paraffin dispersants with a lubricity effect for distillates of petroleum products*. Patent USA, no. 6786940B1; 2000.
- 15.** Marie E., Chevalier Y., Brunel S., Eydoux F., Germanaud L., Flores P. Settling of paraffin crystals in cooled middle distillate fuels. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004;269(1):117-125. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.07.030.
- 16.** Rudnick L.R. Lubricant additives. Chemistry and applications. CRC Press; 2003, 758 p. (Russ. ed.: *Prisadki k smazochnym materialam: svoistva i primenie*. Saint Petersburg: Professiya; 2013, 927 p.).
- 17.** Savelenko V.D., Ershov M.A., Makhova U.A., Makhmudova A.E., Podlesnova E.V., Nizovtsev A.V., et al. Analysis of the fuel additives market in Russia and prospects for import substitution. *Oil & Gas Chemistry*. 2023;2:12-19. (In Russian). DOI: 10.24412/2310-8266-2023-2-12-19. EDN: ISUWWF.
- 18.** Isayev N.Z., Javadova N.A. Synthesis, properties and areas of application of alkene succinic anhydrides. *News of the Tula state university. Natural sciences*. 2024;1:3-20. (In Russian). DOI: 10.24412/2071-6176-2024-1-3-20. EDN: EWKMPL.
- 19.** Kuzmenko M.F., Davletshin A.R., Kuzmenko F.F., Khamzin Yu.A., Shiriayazdanov R.R., Hairutdinov I.R., et al. Synthesis alkene succinimide dispersant to ensure compliance with motor oil modern environmental and operational requirements. *Innovatics and Expert Examination*. 2015;2:80-91. (In Russian). EDN: VQZZYD.
- 20.** Wenderoth B., Uzelac L., Faul D., Dralle-Voss G. *Paraffin dispersants for crude oil middle distillates*. Patent USA, no. 6071993A; 2000.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тубельцева Анна Дмитриевна,
аспирант,
Российский государственный университет
нефти и газа (национальный исследовательский
университет) имени И.М. Губкина,
119991, г. Москва, Ленинский пр., 65,
Российская Федерация,
✉ anna.tubeltseva@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0003-7602-9141>

Иванова Людмила Вячеславовна,
д.х.н., профессор, профессор,
Российский государственный университет
нефти и газа (национальный исследовательский
университет) имени И.М. Губкина,
119991, г. Москва, Ленинский пр., 65,
Российская Федерация,
ivanova.l@gubkin.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3288-095X>

Лисечко Олеся Александровна,
лаборант,
Российский государственный университет
нефти и газа (национальный исследовательский
университет) имени И.М. Губкина,
119991, г. Москва, Ленинский пр., 65,
Российская Федерация,
olesya.lisechko@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0001-2168-3862>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Anna D. Tubeltseva,
Postgraduate Student,
Gubkin University,
65, Lenin Ave., Moscow, 119991,
Russian Federation,
✉ anna.tubeltseva@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0003-7602-9141>

Lyudmila V. Ivanova,
Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Professor,
Gubkin University,
65, Lenin Ave., Moscow, 119991,
Russian Federation,
ivanova.l@gubkin.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3288-095X>

Olesya A. Lisechko,
Laboratory Assistant,
Gubkin University,
65, Lenin Ave., Moscow, 119991,
Russian Federation,
olesya.lisechko@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0001-2168-3862>

Вклад авторов

А.Д. Тубельцева – разработка концепции, разработка методологии, курирование данных, проведение исследования, валидация результатов, визуализация, редактирование рукописи.
Л.В. Иванова – научное руководство, разработка концепции, разработка методологии, курирование данных, валидация результатов, редактирование рукописи, административное руководство исследовательским проектом, предоставление ресурсов.
О.А. Лисечко – курирование данных, формальный анализ, валидация результатов, проведение исследования, визуализация.

Contribution of the authors

Anna D. Tubeltseva – conceptualization, methodology, data curation, investigation, validation, visualization, writing – editing.
Lyudmila V. Ivanova – supervision, conceptualization, methodology, data curation, validation, writing – editing, project administration, resources.
Olesya A. Lisechko – data curation, formal analysis, validation, investigation, visualization.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Информация о статье

Поступила в редакцию 19.11.2024.
Одобрена после рецензирования 27.01.2025.
Принята к публикации 28.02.2025.

Information about the article

The article was submitted 19.11.2024.
Approved after reviewing 27.01.2025.
Accepted for publication 28.02.2025.