

Моющие присадки к автомобильным топливам – современный взгляд

© Силин Михаил Александрович,^{1*} Иванова Людмила Вячеславовна,²⁺
Кошелев Владимир Николаевич³ и Буров Егор Александрович

¹ Кафедра технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности. Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина. Ул. Ленинский проспект, 65. г. Москва, 119991. Россия. E-mail: silin.m@gubkin.ru,

^{2,3,4} Кафедра органической химии и химии нефти. Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина. Ул. Ленинский проспект, 65. г. Москва, 119991. Россия. Тел.: (499) 930-92-30. E-mail: ²⁾ ivanova.l@gubkin.ru, ³⁾ koshelev.v@gubkin.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: автомобильный бензин, экологические нормы, моющие присадки, многофункциональные пакеты присадок, оценка эффективности моющих свойств, ассортимент моющих присадок.

Аннотация

Работа посвящена обзору моющих присадок для автомобильных бензинов. Кратко охарактеризованы четыре поколения моющих присадок, основные классы органических соединений, входящих в состав данных присадок и схемы их получения. Рассмотрены методы, применяемые для оценки эффективности функциональных свойств моющих присадок. Дан обзор современных моющих присадок допущенных к применению в России для производства товарного бензина с улучшенными характеристиками. Список литературы включает 25 ссылок на публикации и диссертации за последние 7 лет.

Автомобильный бензин относится к основным видам моторного топлива, производство которого как в России, так и в мире, в связи с увеличением автомобильного транспорта, непрерывно растет.

Ассортимент и качество вырабатываемых и применяемых бензинов определяется структурой автомобильного парка страны, техническими возможностями нефтепереработки, а также экологическими требованиями, роль которых в последнее время становится определяющей [1]. Так, отрицательное влияние выбросов автотранспорта на окружающую среду приводит к необходимости ужесточать нормы на состав отработавших газов автомобилей [2].

В странах ЕЭС была принята экологическая программа и установлены нормы на выбросы автотранспортом Евро-1 (в 1992г.), Евро-2 (в 1995г.), Евро-3 (в 1999г.), Евро-4 (в 2005г.) и Евро-5 (только для новых грузовых автомобилей продаваемых в Евросоюзе с октября 2008).

Сегодня Россия отстает от Европы в части реализации требований по токсичности выбросов. Требования к выбросам вредных (загрязняющих) веществ автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории РФ, определены Техническим регламентом, принятым 12.10.2005г., и установлены сроки введения технических нормативов: Евро-3 – 01.01.2008г.; Евро-4 – 01.01.2010г.; Евро-5 – 01.01.2014г. [3-6]. Выполнение, установленных перечисленными выше нормативами, требований возможно при условии соблюдения двух факторов: обновление автомобильного парка и применение высококачественных моторных топлив.

Обновление автопарка процесс длительный, и в этой ситуации применение на российском автотранспорте бензинов с моющими и многофункциональными присадками могло бы обеспечить существенное сокращение вредных выбросов в атмосферу и оздоровление экологической обстановки. Влияние моющих присадок на эксплуатационную экономичность работы двигателя и токсичность отработавших газов доказано многими работами и испытан-

ниями не только за рубежом, но и в России [7]. Их использование уменьшает отложения в топливной системе, обеспечивает снижение роста требований к октановому числу, сокращает расход топлива и снижает уровень токсичности выхлопных газов [8-10].

В ряде промышленно развитых странах применение моющих присадок к автомобильным бензинам с целью защиты окружающей среды носит массовый характер (Великобритания, Австрия, Бельгия, Германия, Испания и другие.), а в США их применение является обязательным в соответствии с «Законом о чистом воздухе» [11-12].

Моющие присадки для автомобильных бензинов имеют давнюю историю. Исследования по их созданию ведутся более пятидесяти лет. Повсеместное их использование значительно снизило бы проблемы загрязнения окружающей среды выхлопными газами автомобилей. Это связано с тем, что существует взаимосвязь между чистотой впускной системы, камеры сгорания и эксплуатационной экономичностью двигателя, а также токсичностью отработанных газов, что с точки зрения экологии имеет первостепенное значение [13].

Условно, моющие присадки для автомобилей можно разделить на четыре поколения [10, 13-14]. К первому поколению относятся очистители карбюратора. Эти присадки, эффективно удаляя отложения из карбюратора, не способны обеспечить чистоту форсунки и предотвратить образование отложений на впускном клапане.

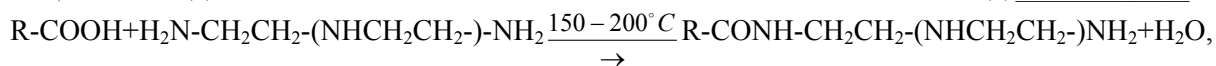
Присадки второго поколения предназначены для поддержания в чистоте и очистки топливных форсунок. Так, добавление в бензины моющих присадок второго поколения позволяет поддерживать инжекторы в чистом (практически новом) состоянии, что обеспечивает высокие эксплуатационные свойства двигателя. Однако присадки первого и второго поколения не могут предотвратить образование отложений на впускных клапанах. Присадки, предназначенные для очистки и предотвращения образования отложений на впускных клапанах, относятся к третьему поколению [2, 15].

Эти присадки позволяют эффективно поддерживать в чистоте впускную систему двигателя: карбюратор, топливные форсунки и клапаны в процессе эксплуатации. Присадки третьего поколения являются наиболее распространенными в настоящее время [1, 13]. Четвертое поколение присадок способно контролировать образование отложений во всей топливной системе, включая камеру сгорания.

Каждое последующее поколение выполняет функцию предыдущего и, обладает новыми свойствами, которые являются последовательным отражением изменения конструкции двигателя, условий работы или требований к качеству топлива [13, 15]. Основными моющими компонентами этих присадок являются полиизобутенамины, полиэфирамины или композиции полиизобутенаминов с полиэфирами. В качестве несущей жидкости используются только синтетические масла, обладающие высокой термической стабильностью [13].

Таким образом, если в 1950-1970 гг. разрабатывались преимущественно присадки для предотвращения образования отложений, на заслонке карбюратора (1954г. первая моющая присадка – очиститель карбюратора, фирма “*Standart Oil of California*”, в настоящее время “*Chevron*”), то в последующее 20-летие – присадки, обеспечивающие чистоту впускных клапанов инжекторных двигателей. Сейчас растет число разработок, объектом которых являются присадки, удаляющие нагар из камеры сгорания двигателей с прямым впрыском бензина [14].

России принадлежит основное число патентов на присадки, отмывающие карбюратор, как правило, в композиции с аминоксодержащими антидетонаторами. Эти разработки ориентированы на устаревшие карбюраторные автомобили, использующие бензин с октановым числом (ОЧ) не выше 92 по исследовательскому методу [16]. В качестве таких моющих присадок с большим или меньшим успехом могут использоваться самые разные ПАВ, но практическое значение имеют лишь ПАВ некоторых типов, модификации которых составляют огромное разнообразие ассортимента. Первыми моющими присадками были аминоксиды. Они эффективно отмывали отложения с заслонки карбюратора, предотвращая перерасход топлива и снижая эмиссию оксида углерода. Аминоксидные моющие присадки получают взаимодействием карбоновых кислот с полиалкиленполиаминами при нагревании с азеотропной отгонкой реакционной воды:



где R – остаток любой карбоновой, иногда сульфокрбоновой кислоты, n = 0-4 [11, 17].

В зависимости от стехиометрического соотношения кислота: полиалкиленполиамин могут быть получены моно-, ди- и полиамиды карбоновых кислот. По моющей способности они близки, но считается, что наиболее эффективны присадки, полученные с небольшим избытком амина, то есть с мольным соотношением амин:кислота > 1:n (где n – число аминогрупп в молекуле полиамина).

К присадкам этого типа относятся отечественные Афен (более поздняя улучшенная модификация Автомаг), Неолин, Алькор-Авто (табл. 1) [11, 18].

В состав этих присадок входят оксиэтилированные алкилфенолы и растворитель, обеспечивающий физико-химические характеристики, удобные для применения.

Стендовые испытания присадок аминокридного типа показывают, что снижение концентрации СО в отработавших газах может составлять 20-40% (отн.) Отмечается также некоторая экономия топлива [15].

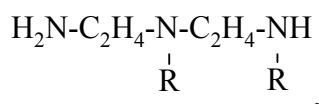
Современные моющие присадки третьего и четвертого поколения, чаще всего, представляют собой многофункциональные пакеты. Основным компонентом пакетов присадок для бензина является комбинация детергента (например, на основе полиизобутиленамина) и масла-носителя на минеральной, синтетической или полусинтетической основе, обеспечивающая моющие свойства.

Моющими их называют по традиции, так как первым функциональным признаком было моющее действие. Их введение в топливо придает им так же хорошие защитные, антиобледенительные и в некоторых случаях другие свойства. Это объясняется природой активных присадок, представляющих собой поверхностно-активные вещества. При необходимости композиции моющих присадок могут содержать и другие добавки [15-14, 19].

Необходимость в присадках третьего поколения (очистители впускных клапанов) возникла в середине 1980-х гг. в США, а затем и в других странах, где было начато массовое производство современных двигателей с непосредственным впрыском, в которых предусматривалась рециркуляция отработавших газов [13].

Аминокридные моющие присадки неэффективны на двигателях с непосредственным впрыском. В частности, моющие присадки, введенные в бензин для очистки карбюратора, разлагаются под действием более высоких температур и, сами являются причиной повышенного образования отложений. Как результат, резко ухудшаются характеристики автомобиля: наблюдается перерасход бензина до 7%, содержание оксида углерода в отходящих газах увеличивается на 5-35%, дымность в 3-4 раза, пусковые свойства ухудшаются [15].

Первыми были предложены термостабильные полибутенамины, которые использовались вместе с нефтяными (минеральными) и синтетическими маслами-носителями (несколько частей масла на одну часть активного компонента присадки) [20]. Полибутенамины были названы полиалкиленполиамины, содержащие полиизобутиленовые заместители при одном или нескольких атомах азота, например имеющие следующее строение:



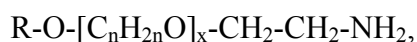
где R – радикал полиизобутилена

В композиции присадки содержится около 3 г. описанного соединения и 20 г. нефтяного масла – растворителя. При концентрации 0.025% присадка эффективно очищает клапаны и впускную камеру.

Полибутенамины получают на основе полиизобутилена. Его хлорируют, а образовавшимся хлорпроизводным при 150-200 °С в течение нескольких часов алкилируют амин в присутствии щелочного агента, которым обычно является сода (карбонат натрия) или едкий натр (NaOH) Однако с экологической точки зрения технология не очень удачна, поскольку

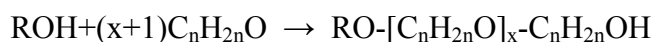
связана с применением агрессивных газов и обуславливает образование большого количества засолённых стоков [14].

Позднее были предложены более эффективные соединения – полиэфирамины, которые в настоящее время и являются основным типом моющих присадок в США и некоторых других странах. Строение простейшего полиэфирамина может быть выражено формулой:



где R – достаточно длинный разветвленный углеводородный радикал, который может содержать различные заместители.

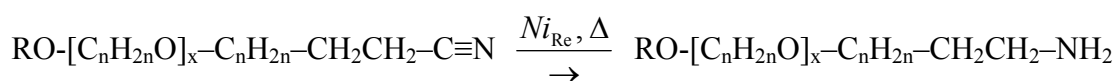
Подобный продукт может быть получен путем оксиалкилирования спирта при нагревании на щелочном катализаторе:



с последующим цианэтированием гидроксильной группы



и восстановлением нитрила в амин над катализатором



Молекулы полиэфираминов могут содержать различные функциональные группы или входить в различные композиции [11].

Рабочие концентрации очистителей впускной системы в несколько раз выше, чем очистителей карбюратора, и составляет от 0.02 до 0.1%, рекомендованная максимальная концентрация – 0.3% [17, 21].

Создание новых пакетов присадок, отвечающих все более возрастающим экологическим и эксплуатационным характеристикам, требует разработки методов квалификационного отбора, позволяющих в ряду предложенных соединений и композиций выбирать наиболее эффективные, проявляющие лучшие функциональные свойства. Для оценки эффективности моющего действия присадок рекомендованы различные методы, которые условно можно разделить на три группы [14, 22].

К первой группе относятся предварительные лабораторные испытания, сущность которых заключается в моделировании на различных экспериментальных установках процессов накопления, предотвращения, смыва отложений.

Их продолжительность составляет, как правило, от одного до нескольких часов в зависимости от условий их проведения. Подобные испытания отличаются относительной простотой проведения и небольшим расходом топлива. Их применяют на ранней стадии разработки моющих присадок для предварительной оценки их эффективности и отбора для дальнейших испытаний.

Ко второй группе относятся испытания на полноразмерных двигателях в стендовых условиях. Продолжительность их проведения составляет от 12 до 60 ч, а в некоторых случаях и более. При этом используются различные двигатели и регламенты проведения испытаний [23].

Третью группу составляют испытания, проводимые на автомобилях в дорожных условиях. Они используются для оценки эффективности моющих присадок по поддержанию чистоты инжекторов и впускных клапанов. Длительность испытаний определяется не временем, а пробегом автомобиля и составляет 10-20 тыс.км. Это самый дорогой вид испытаний, который позволяет получить наиболее полную и объективную информацию об особенностях работы двигателя на бензине с присадками и эффективности их применения.

В последние годы интерес к моющим присадкам значительно возрос. С целью производства конкурентоспособных моторных топлив российские нефтяные компании, как и европейские производители, для создания топливных брендов начали широко использовать присадки данного типа [4, 20].

НК «ЮКОС» – одна из первых компаний, которая начала использовать моющие присадки при производстве автомобильных бензинов. Так в 2005 г. на Новокуйбышевском НПЗ разработана технология, проведены испытания и поставлены на производство бензины Регуляр Евро-92 и Премиум Евро-95 с многофункциональными моющими присадками «Алькор-АВТО» и «Keropur 3430N» (фирма BASF) для автомобилей класса Евро 3 [24]. В 2006 г. проведены квалификационные и стендовые испытания бензинов производства Куйбышевского и Сызранского НПЗ с присадками «Keropur 3458N», «HiTEC 6430» и «Алькор-АВТО» для автомобилей класса Евро 4.

Московский НПЗ (с 2008 г. присадка «Каскад-9») и Рязанская НПЗ уже производят автомобильные бензины с моющими присадками для автомобилей класса Евро 3 и Евро 4. Нефтяная компания «ТНК-ВР» реализует через свою сеть АЗС бензины марки «Ultimate» («Ultimate-95» и «Ultimate-98») и «Pulsar» («Pulsar 92» и «Pulsar 95»), компания «ЛУКОЙЛ» – автомобильный бензин марки ЭКТО (ЭКТО-92, ЭКТО-95), НК «Роснефть» с 2011 года – брендинговое топливо «ФОРА» [4, 9]. По наблюдениям маркетологов розничные продажи «брендовых» топлив на 15-30% больше, чем традиционных.

Моющие присадки можно вводить в топливо на всех стадиях его производства, хранения и применения. В условиях НПЗ присадки стараются не вводить, чтобы не увеличивать число марок топлива и, следовательно, резервуарный парк, коммуникации и так далее.

Табл. 1. Перечень моющих присадок, допущенных к применению в России

Наименование присадки	Допустимая концентрация, %
«HiTEC 4449» фирмы «Ethyl»	0.06
«HiTEC 6430» фирмы «Afton Chemical»	0.05
«Keropur 3222» фирмы «BASF»	0.06
«Keropur 3430 N» фирмы «BASF»	0.06
«Keropur 3458 N» фирмы «BASF»	0.05
«SAP 9500» фирмы «Shell»	0.035
«Автомат» ТУ 38.401-58-33-92	0.05
«Афен» ТУ 38.401743-89	0.05
«Pesla 2000»	0.2
«Автомат Т» ТУ 38.401-58-33-92	0.05
«АлькорАВТО» ТУ 0257-003-11475232-2003	0.08
«Каскад 9» ТУ 0257-018-56491903-2005 (с изм. 1-3)	0.02-0.06

Кроме того, в этом случае потребитель ограничен в выборе наиболее подходящей, на его взгляд присадки. На сегодняшний день широко практикуется введение присадок на нефтебазах и АЗС при отгрузке топлива потребителю.

В этом случае присадку дозируют в поток топлива или наливают в цистерну бензовоза: смешение происходит в процессе перекачки. Передозировка присадки часто грозит образованием повышенного количества отложений на деталях топливной аппаратуры и двигателя. Важным является регулярное применение присадки, при котором чистота двигателя поддерживается на одном и том же уровне.

Однако если присадку использовать нерегулярно, то загрязнения успевают образоваться в большом количестве. После введения присадки в бензин они смываются с поверхности и передвигаются вместе с ним, забивая топливные фильтры и отлагаясь в цилиндропоршневой группе и на клапанах. Поэтому лучше применять присадку в небольших (0.01-0.08%) концентрациях постоянно, чем периодически в “ударных” дозах для удаления образовавшихся загрязнений.

Перечень моющих присадок допущенных к применению в российских автомобильных бензинах приведен в табл. 1 [25].

Заключение

Современные многофункциональные пакеты присадок в автомобильных бензинах позволяют поддерживать чистоту всей топливной системы, от топливного бака до камеры сгорания, а так же сохранять стабильность регулировок двигателя в процессе эксплуатации, что позволяет:

- повысить надежность работы топливной аппаратуры, увеличить срок, снизить затраты на техническое обслуживание;
- уменьшить расход топлива и токсичность отработанных газов;
- облегчить управление автомобилем;
- снизить потребность к октановому числу бензина.

Большинство из применяемых в настоящее время моющих присадок содержат в своей основе полибутенамины, растворенные в нефтяном или синтетическом масле и представляют собой многофункциональные пакеты присадок, которые наряду с моющими содержат октаноповышающие, антикоррозионные, антиокислительные присадки и др.

Бензины, включающие многофункциональные пакеты присадок, способны кардинально изменить ситуацию, поскольку автолюбитель получает более чистый, с экологической точки зрения мотор, с более высокими динамическими характеристиками и повышенным ресурсом двигателя.

Однако, как показал анализ публикаций, имеющихся в российской научно-технической литературе, отечественные разработчики уделяют недостаточное внимание присадкам, обеспечивающим выработку топлив европейского качества. В производстве топлив мирового уровня страна практически полностью зависит от зарубежных компаний. Так, в России к применению допущены присадки зарубежных фирм: «*Lubrizol Corp.*» (США), «*BASF*» (Германия), «*Ethyl Corp.*» (США) и «*Shell*» (США) и др. Немногочисленные российские присадки, рекомендованные к применению, были разработаны в 90-е и в начале 2000-х годов и морально устарели. Следует активизировать работы в области разработки конкурентноспособных российских моющих присадок к моторным топливам.

Литература

- [1] Капустин В.М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. М.: «КолосС». 2008. 232с.
- [2] Карпов С.А. Улучшение экологических и эксплуатационных свойств автомобильных бензинов. *Химия и технология топлив и масел*. 2007. №3. С.3-6.
- [3] *Технический регламент* «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, вредных (загрязняющих) веществ» (с изменениями от 8 декабря 2010 г.).
- [4] Соколов В.В., Извеков Д.В. Требования к качеству моторных топлив для современной и перспективной автомобильной техники. *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2007. №3. С.23-27.
- [5] Серёженкин А.М. Перспективы развития автомобильного парка в России и современные требования к моторным топливам. *Мир нефтепродуктов*. 2009. №4. С.24-26.
- [6] Никитина Е.А., Емельянов В.Е., Булатников В.В., Ширякина Е.И. и др. Обсуждаем проект новой редакции ГОСТ Р 51105 «Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированные бензины». *Мир нефтепродуктов*. 2007. №2. С.2-4.
- [7] Никитина Е.А., Емельянов В.Е., Андреев С.В. Законодательное регулирование применения моющих присадок в автомобильных бензинах. *Мир нефтепродуктов*. 2006. №2. С.25-29.
- [8] ТУ 38.401-58-171-96 «Бензины автомобильные неэтилированные с улучшенными экологическими свойствами (городские). Технические условия», измен. №6 от 01.08.2005.
- [9] СТО 00044434-006-2005 «Бензины автомобильные ЭКТО. Технические условия». 2005.
- [10] Карпов С.А. Применение моющих и многофункциональных присадок для повышения экологических характеристик автомобильных бензинов. *Экология и промышленность России*. 2007. №4. С.8-11.
- [11] Данилов А.М. Присадки и добавки. *Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив*. М.: «Химия». 1996. 232с.
- [12] Джамалов А.А. Улучшение экологических и эксплуатационных свойств автомобильных бензинов. *Мир нефтепродуктов*. 2005. №5. С.37-38.

- [13] Никитина Е.А., Павлов Д.С. Моющие присадки для автомобильных бензинов – шаг за шагом. История развития. *Мир нефтепродуктов*. **2010**. №1. С.3-8.
- [14] Нечаев В.К. Разработка автомобильных бензинов с улучшенными моющими свойствами. *Москва: Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук*. **2007**.
- [15] Данилов А.М. Применение присадок в топливах. *СПб.: «ХИМИЗДАТ»*. **2010**. 368с.
- [16] Данилов А.М. Присадки к топливам. Разработка и применение в 2001-2005гг. *Химия и технология топлив и масел*. **2007**. №2. С.47-56.
- [17] Гребенников М. Чище едешь – дальше будешь. *Нефтегазовая вертикаль*. **2008**. №11. С.74-77.
- [18] Данилов А.М. Состояние и перспективы применения присадок к топливу в России и за рубежом. *Технологии ТЭК*. **2004**. №4. С.38-46.
- [19] Гребенников М. Трение под контролем. *Нефтегазовая вертикаль*. **2008**. №11. С.78-80.
- [20] Никитина Е.А., Голованов М.Л. Присадки BASF для современных моторных топлив. *Мир нефтепродуктов*. **2006**. №5. С.12-17.
- [21] Никитина Е.А., Павлов Д.С. Как добавить присадку, не присадив качество? *Нефтегазовая вертикаль*. **2008**. №16. С.62-66.
- [22] Нечаев В.К., Манаенков В.М., Бакалейник А.М. Оценка эффективности моющих присадок в стендовых условиях. *Мир нефтепродуктов*. **2006**. №2. С.30-32.
- [23] Извеков Д.В. Разработка методики оценки моющих свойств автомобильных бензинов. *Москва: Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук*. **2008**.
- [24] Винокуров В.А., Фролов В.И., Любименко В.А., Пухова А.А., Корчун И.В. Моющие присадки к автомобильным бензинам и их количественное определение. *Нефтепереработка и нефтехимия*. **2010**. №3. С.21-26.
- [25] Никитина Е.А., Емельянов В.Е., Манаенков В.М., Бакалейник А.М., Алексеева С.И. Производство в России автомобильных бензинов с моющими присадками. *Мир нефтепродуктов*. **2007**. №1. С.6-9.