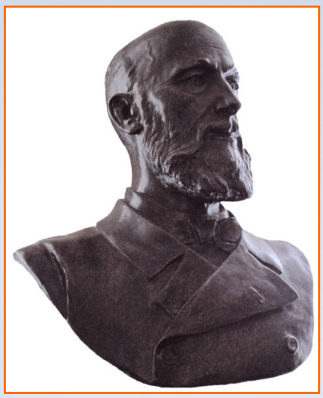
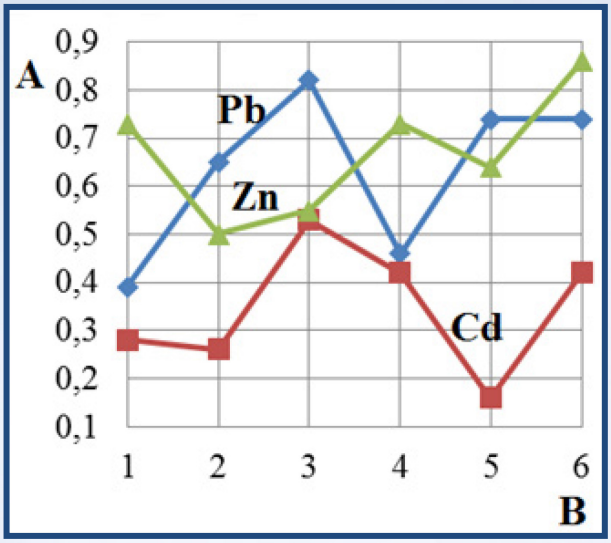
Бутлеровские сообщения

№3, том 53. 2018



ISSN 2074-0212



ISSN 2074-0948

International Edition in English:

Butlerov Communications

Юридическим учредителем журнала “Бутлеровские сообщения” является ООО “Инновационно-издательский дом “Бутлеровское наследие”

Журнал является официальным печатным органом Научного фонда им. А.М. Бутлерова (НФБ), которому также делегировано право юридически представлять интересы журнала.

Организационно в журнале существует институт соучредительства, в рамках которого с соучредителем подписывается Договор или Соглашение о научно-техническом, инновационном и научном издательском сотрудничестве.

В 2018 году соучредителями журнала являются:

1. **Бурятский государственный университет,**
2. **Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт биологической промышленности,**
3. **Ивановский государственный университет,**
4. **Кемеровский государственный университет,**
5. **Общественная организация Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана,**
6. **Отделение “Физико-химическая биология и инновации” Российской академии естественных наук,**
7. **Пермская государственная фармацевтическая академия,**
8. **Пермский национальный исследовательский политехнический университет,**
9. **Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,**
10. **Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,**
11. **Самарский государственный технический университет,**
12. **Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королёва,**
13. **Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия,**
14. **Саратовский государственный университет,**
15. **Национальный исследовательский Томский государственный университет,**
16. **Национальный исследовательский Томский политехнический университет,**
17. **Тульский государственный университет,**
18. **Федеральное казенное предприятие “НИИ химических продуктов” (г. Казань),**
19. **Челябинский государственный университет,**
20. **Отдел информатизации Центра новых информационных технологий Казанского национального исследовательского технологического университета** (осуществляет активное содействие функционированию и изданию журнала).

Главные редакторы: Миронов Владимир Фёдорович и Самуилов Яков Дмитриевич
Исполнительный редактор: Курдюков Александр Иванович

Адрес редакции:
Ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия.

Контактная информация:
Сот. тел.: *8 917 891 2622*

Электронная почта: *butlerov@mail.ru* или *journal.bc@gmail.ru*
Интернет: *http://butlerov.com/*

Свободная цена.
Тираж – менее 1100 шт.
Тираж отпечатан 28 февраля 2018 г.

Тематический раздел: Исследование новых технологий. **Полная исследовательская публикация**
Подраздел: Физическая органическая химия. *Идентификатор ссылки на объект* – ROI: jbc-01/18-53-3-147
Цифровой идентификатор объекта – https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/18-53-3-147
Публикация доступна для обсуждения в рамках функционирования постоянно действующей интернет-конференции "*Бутлеровские чтения*". http://butlerov.com/readings/
Статья публикуется по материалам 2-го этапа *Мини-Симпозиума "Бутлеровское наследие – 17-18"* (г. Казань).
Поступила в редакцию 23 января 2018 г. УДК 665.75, 665.7.03.

Полиалкилакрилаты как компоненты депрессорных присадок для дизельного топлива

© **Максимовских**[1]***Алексей Иванович**, **Артемьев**[1] **Григорий Андреевич**, **Копчук**[1,2+] **Дмитрий Сергеевич** и **Харочкина**[1] **Софья Андреевна**

[1] *Технологическая лаборатория Института органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН. ул. Софьи Ковалевской/Академическая 20/22. г. Екатеринбург, 620990. Свердловская область. Россия. Тел.: (343) 362-30-28.*

[2] *Химико-технологический институт. Уральский федеральный университет им. Первого президента России Б.Н. Ельцина. ул. Мира, 28. г. Екатеринбург, 620002. Свердловская область. Россия. Тел.: (343) 375-45-01. E-mail: dkopchuk@mail.ru*

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: алкилакрилаты, депрессорные присадки, температура потери текучести, дизельное топливо.

Аннотация

Сырая нефть и продукты ее переработки обычно содержат значительное количество парафинов, которые представляют собой смесь предельных углеводородов. Их кристаллизация происходит при понижении температуры, создавая сеть, захватывающую молекулы жидкой фазы углеводородов до тех пор, пока вся система не потеряет текучесть. Температура, при которой это происходит, называется температурой потери текучести. Очевидно, что актуальной задачей является понижение данного параметра.

На настоящий момент разработано множество техник устранения проблем, связанных с кристаллизацией парафинов в нефти и продуктах ее переработки. Полиакрилаты и полиметакрилаты зарекомендовали себя как одни из лучших полимерных депрессоров для нефтепродуктов. В данной работе описан метод синтеза смеси полиалкилакрилатов и дальнейшего приготовления депрессорных присадок на ее основе, а также их характеристики. Первой стадией синтеза было получение эфиров акриловой кислоты и жирных спиртов с углеводородными радикалами, содержащими от 14 до 16 атомов углерода, в результате реакции переэтерификации этилакрилата. Вторая стадия заключалась в полимеризации полученных алкилакрилатов в растворе, в качестве вспомогательного реагента использовался динитрил азоизомасляной кислоты. Все продукты были охарактеризованы методом инфракрасной спектроскопии и протонного магнитного резонанса.

Приготовленные присадки на основе данных полимеров были протестированы на предмет депрессорной активности в отношении образцов дизельного топлива Антипинского нефтеперерабатывающего завода. При этом было обнаружено, что наибольший эффект снижения температуры потери текучести наблюдается при значительном количестве добавляемого гептадециламина сульфата (ГДАС) в состав присадки. Данный факт был проанализирован.

Введение

Процесс добычи нефти является дорогостоящим, сложным и сопряженным с рядом трудностей, включающих множество факторов. Среди них можно отметить климат в районе добычи и состав нефти. Обычно сырая нефть и продукты ее переработки содержат значительное количество парафинов, которые представляют собой смесь предельных углеводородов линейного, разветвленного или циклического строения. Кристаллизация парафинов имеет место при понижении температуры, создавая сеть, захватывающую молекулы жидкой фазы углеводородов до тех пор, пока вся система не потеряет текучесть. Температура, при которой это происходит, называется температурой потери текучести [1].

Парафиновые отложения негативно влияют на процесс переработки нефти и вызывают ряд проблем, особенно в регионах, где температура сезонно достигает очень низких значений.

Таким образом, в процессе добычи, хранения и транспортировки необходимо улучшать низкотемпературные свойства нефтепродуктов, снижая исходную температуру потери текучести. Для этого необходимо использовать специальные соединения (присадки), которые не позволяют кристаллам парафина образовывать объемную сетку, уменьшают таким образом вязкость и понижают температуру потери текучести нефтепродуктов.

В процессах хранения и транспортировки такие присадки минимизируют проблемы, связанные с отложениями парафинов на стенках технологического оборудования. Следует отметить, что коммерчески доступные депрессорные присадки не всегда отвечают всем выдвигаемым требованиям и, таким образом, разработка новых присадок представляет существенный интерес для нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности.

Согласно результатам исследований в области разработки депрессорных присадок [2], эффективный депрессор обычно является линейным полимером или сополимером, имеющим в своей структуре длинные углеводородные звенья и/или длинные углеводородные радикалы в боковой цепи звена.

Полиалкилакрилаты (ПАА), полученные из эфиров акриловой кислоты и жирных спиртов (ЖС), содержащих более 12 углеродных атомов, являются эффективными депрессорами для нефти и нефтепродуктов [3-5]. В данной статье описан метод синтеза ПАА, его характеристики и эффективность присадок, приготовленных на основе данного полимера, в отношении образца дизельного топлива производства Антипинского НПЗ.

Экспериментальная часть

ИК спектры были записаны с использованием ИК Фурье спектрометра *Nicolet 6700* фирмы *Thermo Scientific* с использованием приставки для регистрации спектра нарушенного полного внутреннего отражения.

Спектры ЯМР ^{1}H регистрировались на приборе фирмы *Bruker BioSpin*, модель *DRX-400* с рабочей частотой 400 МГц. Спектры ЯМР ^{1}H регистрировались в растворе дейтерированного хлороформа. В качестве стандарта использовался тетраметилсилан.

Определение температуры потери текучести производилось с использованием Термостата жидкостного низкотемпературного *КРИО-ВТ-05-02* фирмы *Termex*. Рабочий диапазон температур от -80 ºС до +10 ºС, что соответствует требованиям стандарта ASTM 97-93.

Исходные вещества. Исходный этилакрилат (ЭА) был промыт водным раствором гидроксида натрия (5 % масс.), а затем дистиллированной водой. После этого его высушили с использованием безводного сульфата магния и перегнали. Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) перекристаллизовывали из хлороформа. Использованная в ходе синтеза смесь ЖС по данным газо-жидкостной хроматографии состояла из 36.2% тетрадеканола, 27.2% пентадеканола и 36.6% гексадеканола. Другие химические реагенты и растворители были очищены согласно известным методикам, описанным в литературе [6].

Получение смеси алкилакрилатов (АА). В круглодонную колбу с обратным холодильником добавили смесь ЖС (5.0 г) и ЭА (5.0 мл). Добавили *n*-толуолсульфокислоту (0.01 г) и гидрохинон (0.1 г). Реакционную массу нагрели до 90 ºС и выдерживали при данной температуре и перемешивании на магнитной мешалке в течение 24 ч. После этого остатки ЭА отгоняли при пониженном давлении. Полученный АА промывали метиловым спиртом и сушили под вакуумом при комнатной температуре в течение 48 ч. Выход 75%. Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д.): 0.88 (т, 3H, *J* 7.3 Гц, CH_3), 1.20-1.40 (м, 24H, CH_2), 1.67 (м, 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 4.15 (т, 2H, *J* 7.3 Гц, OCH_2), 5.81 (дд, *J* 10.4, 1.5 Гц, алкен), 6.12 (дд, *J* 17.4, 10.4 Гц, алкен), 6.40 (дд, *J* 17.4, 1.5 Гц, алкен). ИК-спектр (см$^{-1}$): 722, 811, 985, 1062, 1193, 1271, 1296, 1408, 1467, 1637, 1729, 2854, 2925, 3441.

Получение гептадециламина сульфата. В коническую колбу поместили 10 г стеариновой кислоты, растворили в 400 мл бензола при нагревании до 40 ºС и перемешивании на магнитной мешалке. К полученному раствору прилили 40 мл концентрированной серной кислоты. Полученную смесь нагрели до 80 ºС. После полного растворения осадка к смеси добавляли малыми порциями твердый азид натрия (5 г). Затем реакционную массу выдерживали при нагревании и перемешивании в течение 4 ч. После этого добавили дистиллированную воду (400 мл), отфильтровывали выпавший осадок гептадециламина сульфата (ГДАС) и перекристаллизовывали из этанола. Выход 76% [7].

Приготовление присадки. Навеску ГДАС расплавили на электроплитке, после чего охладили до комнатной температуры в естественных условиях. После этого ГДАС растворяли в диэтилбензоле (ДЭБ) при слабом нагревании. К раствору добавляли полимерный депрессор и растворяли при нагревании. Использованные составы присадки представлены в табл. 1.

Полимеризация алкилакрилата. АА (5 г) растворяли в толуоле и прибавляли ДАК в количестве 0.05 г. Реакцию полимеризации вели при 70 ºС в течение 20 ч в атмосфере азота при перемешивании на магнитной мешалке. После окончания полимеризации толуол отгоняли при пониженном давлении. ПАА промывали метанолом. Полимер сушили под вакуумом при комнатной температуре до постоянного веса. Выход 88 %. Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д.): 0.88 (м, 3H, CH_3), 1.20-1.40 (м, 24H, CH_2), 1.65 (уш.с., 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.92 (уш.с., 1H), 2.29 (уш.с., 2H), 4.10 (уш.с., 2H, OCH_2). ИК-спектр (см$^{-1}$): 677, 850, 1034, 1056, 1160, 1257, 1379, 1466, 1734, 2854, 2925, 3350.

Определение температуры потери текучести. Для определения температуры потери текучести (ТПТ) навеску депрессорной присадки растворяли в образце дизельного топлива (ДТ, 50 г) в таком количестве, чтобы получить 30%-ный раствор по массе. Полученную смесь нагревали до 80 ^{o}C и затем переносили в емкость для определения ТПТ. ТПТ определяли согласно стандартной методике [8]. В емкость с ДТ помещали калиброванный термометр. Саму емкость помещали в криостат с установленной температурой -80 ^{o}C. Текучесть ДТ с присадкой проверяли после падения температуры ДТ через каждые 2 градуса.

Результаты и их обсуждение

1. Синтез полиалкилакрилатов

В качестве исходных соединений для получения необходимого мономера были использованы ЭА и смесь ЖС, а также *п*-толуолсульфокислота и гидрохинон в качестве вспомогательных реагентов. Использование именно смеси, а не жирных спиртов в чистом виде обусловлено существенно меньшей ее стоимостью, что важно с точки зрения себестоимости получаемой присадки.

Получение АА было выполнено согласно опубликованной для других объектов методике [9] в результате реакции переэтерификации этилового эфира акриловой кислоты смесью ЖС (схема 1). Очистка АА представляет собой сложный процесс ввиду схожей растворимости АА и ЖС. Однако растворимость ЖС в метаноле несколько выше по сравнению с АА. Данный факт позволяет очистить полученный мономер от присутствующих ЖС. А именно, благодаря низкой температуре плавления АА, очистка более эффективна, когда расплавленный продукт несколько раз промывали небольшими порциями метанола для удаления всех примесей. После очистки был получен воскоподобный твердый продукт с выходом 75%.

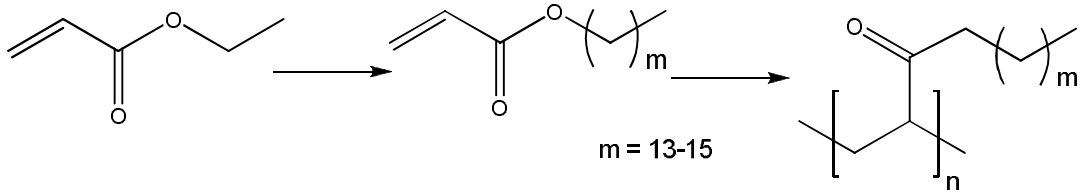


Схема 1. Синтез смеси эфиров акриловой кислоты и полимера на ее основе

При исследовании ИК спектров полученных АА было обнаружено наличие полос при 1729 и 1637 см$^{-1}$, относящихся к валентным колебаниям карбонильной группы и двойной связи соответственно, что согласуется с литературными данными [9].

При сравнении спектров ЯМР ^{1}H для ЭА и АА следует отметить изменения алифатической части молекулы. А именно, вместо характерных сигналов протонов этилового остатка появляются сигналы протонов остатка высшего спирта. А именно, можно отметить сигнал концевой метильной группы в области 0.88 м.д., мультиплет в области 1.2-1.4 м.д., а также сигналы ближайших к атому кислорода метиленовых групп в области 1.66 и 4.15 м.д. Что касается сигналов протонов при двойной связи, то данная замена не приводит к каким-либо значимым их изменениям. А именно, в спектре АА наблюдаются типичные сигналы при 5.81, 6.12 и 6.40 м.д. Полученные результаты коррелируют с ранее опубликованными данными для подобных эфиров [10].

После полимеризации АА в ИК спектрах исчезает полоса при 1637 см$^{-1}$, относящаяся к колебаниям двойной связи C=C, и значительно увеличивается интенсивность полос при 2925 и 2854 см$^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям связи C-H в метиленовых и метильных группах. Помимо исчезновения характеристичных полос в ИК спектрах, наблюдается исчез-

новение сигналов в спектре ЯМР ^{1}H, относящихся к протонам этиленового фрагмента молекулы. Спектр ЯМР ^{1}H полимера представляет собой набор уширенных синглетов в области резонанса алифатических протонов, что соответствует литературным источникам [3]. В частности, сигналы при 0.88, 1.2-1.4 и 4.10 м.д. могут быть отнесены к остаткам алифатических спиртов.

2. Определение температуры потери текучести

С целью создания оптимальной рецептуры присадки, которая при минимальной концентрации позволяла бы значительно понизить ТПТ, были приготовлены четыре образца присадок с композиционным составом, приведенным в табл. 1.

Табл. 1. Композиционный состав присадок для дизельного топлива

Присадка	ω ПАА, % вес.	ω ГДАС, % вес.	ω ДЭБ, % вес.
1	80	10	10
2	50	30	20
3	25	25	50
4	90		10

Депрессорную эффективность получаемых присадок определяли на образцах ДТ ЕВРО, летнего, сорта С, с температурой потери текучести -25 ^{o}C. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Табл. 2. ТПТ (^{o}C) для образцов ДТ Антипинского нефтеперерабатывающего завода при приведенных концентрациях

	Концентрация, мг/кг					
присадка	100	300	500	1000	2000	3000
1	-29	-29	-31	-35	-37	-39
2	-32	-35	-37	-40	-43	-45
3	-28	-29	-29	-29	-31	-31
4	-25	-25	-25	-27	-27	-28

При исследовании влияния состава депрессорных присадок на ТПТ было обнаружено, что наибольший эффект снижения ТПТ наблюдается при значительном количестве добавляемого ГДАС, что объясняется его природой. В данной системе молекула ГДАС сорбируется липофильной частью на кристаллах парафина и, таким образом, препятствует агрегации кристаллов.

В целом процесс понижения ТПТ описывается следующим образом. Молекулы парафинов взаимодействуют с алкильными группами молекулы полимера, создавая центры кристаллизации. Увеличение количества центров кристаллизации приводит к уменьшению размеров кристаллов парафина, и, соответственно, препятствует образованию объемной сетки, захватывающей молекулы углеводородов жидкой фазы [9]. Добавление ГДАС препятствует агрегации кристаллов, понижая вязкость ДТ при низких температурах и понижая ТПТ ДТ.

Выводы

1. Представлен удобный и простой метод получения смеси алкилакрилатов с длиной алифатической цепи от 14 до 16 в результате реакции переэтерификации этилакрилата.

2. Получен полимер на основе данной смеси эфиров акриловой кислоты и жирных спиртов, который был использован как компонент для приготовления депрессорных присадок для дизельного топлива. В составе присадок, кроме полиалкилакрилата, использовались гептадециламина сульфат и диэтилбензол (в качестве органического растворителя).

3. Исследована депрессорная активность приготовленных присадок. Определено, что наибольшей депрессорной активностью обладает присадка, содержащая 50% полимера, 30% гептадециламина сульфата и 20% диэтилбензола. Наименьшей температурой потери текучести (-45 ^{o}C) обладало дизельное топливо с описанной присадкой при концентрации 300 мг/кг.

Литература

[1] S. Misra, S. Baruah, K. Singh. Paraffin problems in crude oil production and transportation: A review. *SPE Production & Facilities.* **1995**. Vol.10. No.1. P.50-54.

[2] F. Yang, Y.S. Zhao, J. Sjoblom, C.X. Li, K.G. Paso. Polymeric wax inhibitors and pour point depressants for waxy crude oils: a critical review. *Journal of Dispersion Science and Technology.* **2015**. Vol.36. No.2. P.213-225.

[3] P. Ghosh, D.K. Saha. Acrylate terpolymers as potential pour point depressant and viscosity modifiers for lube oil. *Petroleum Science and Technology.* **1995**. Vol.33. No.10. P.1126-1132.

[4] M. Upadhyaya, P. Gosh, K. Dey. Acrylate-alpha-pinene copolymers as biodegradable multifunctional additives for lube oil. *Journal of Scientific & Industrial Research.* **2017**. Vol.76. No.5. P.303-307.

[5] P. Ghosh, M. Hoque, G. Karmakar, M.K. Das. Dodecyl methacrylate and vinyl acetate copolymers as viscosity modifier and pour point depressant for lubricating oil. *International Journal of Industrial Chemistry.* **2017**. Vol.8. No.2. P.197-205.

[6] W.L.F. Armarego, C. Chai. Purification of Laboratory Chemicals 5th Edition. *Cornwall: Butterworth-Heinemann.* **2003**. 608p.

[7] Органические реакции. Сб. 3. Р. Адамс, В. Бахман, Дж. Джонсон, Г. Снайдер, Л. Физер. Под ред. Кошечкова К.А. *М.: Издательство Иностранной литературы.* **1951**. 461с.

[8] ГОСТ 20287-91 Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания [Текст]. Взамен ГОСТ 25262-82 ГОСТ 20287-74 – введ. 1992-01-01. Москва: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР. *Москва: Стандартинформ.* **2006**. 9с.

[9] R.A. Soldi, A.R. Oliviera, R.V. Barbosa. Polymethacrylates: pour point depressant in diesel oil. *Europian Polymer Journal.* **2007**. Vol.43. No.8. P.3671-3678.

[10] J.B. Miller, S. Zhang, P. Kos, H. Xiong, K. Zhou, S.S. Perelman, H. Zhu, D.J. Siegwart. Non-Viral CRISPR/Cas Gene Editing In Vitro and In Vivo Enabled by Synthetic Nanoparticle Co-Delivery of Cas9 mRNA and sgRNA. *Angewandte Chemie - International Edition.* **2017**. Vol.56. No.4. P.1059-1063.

The Reference Object Identifier – ROI-jbc-01/18-53-3-147
The Digital Object Identifier – https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/18-53-3-147

Polyalkylacrylates as components for pour point depressant for diesel fuel

© **Alexey I. Maksimovskikh**,[1]* **Grigory A. Artemiev**,[1]*
Dmitry S. Kopchuk,[1.2+] and **Sofia A. Kharochkina**[1]

[1] *Technological Laboratory of Postovsky Institute of Organic Synthesis Ural Branch of Russian Academy of Sciences. Sofy Kovalevskoy/Academycheskaya St., 20/22. Yekaterinburg, 620990. Sverdlovsk Region, Russia. Phone: +7 (343) 362-30-28.*

[2] *Chemical-Technological Institute. Ural Federal University Named after First President of Russia. Mira St., 28. Yekaterinburg, 620002. Sverdlovsk Region. Russia. Phone: +7 (343) 375-45-01. E-mail: dkopchuk@mail.ru*

*Supervising author; +Corresponding author

Keywords: alkylacrylates, pour point depressants, pour point, diesel fuel.

Abstract

Crude oil and products of its processing usually contain a large number of paraffins, which are a mixture of saturated hydrocarbons. Their crystallization occurs with a decrease in temperature, creating a network that captures the molecules of the liquid phase of hydrocarbons until the entire system loses its fluidity. The temperature at which this occurs is called the pour point. Obviously, reducing this parameter is the actual problem.

Many techniques to eliminate problems associated with the crystallization of paraffins in oil and products of its processing have been developed. Polyacrylates and polymethacrylates have proved to be one of the best polymer depressants for petroleum products. In this paper, we describe a method for the synthesis of mixture of polyalkylacrylates and further preparing depressant based on it, as well as their characteristics. The first stage of the synthesis was the preparation of mixture of esters of acrylic acid and higher alcohols with radicals containing from 14 to 16 carbon atoms, as a result of the transesterification reaction of ethyl acrylate. The second stage consisted in the polymerization of the resulting alkylacrylates in solution. Dinitrile of azoisobutyric acid was used as auxiliary reagent. All products were characterized by IR and PMR spectroscopy.

The prepared pour point depressant based on these polymers were tested for depressor activity for diesel fuel samples from the Antipinsky Refinery. It was found that the greatest effect of decreasing the pour point is observed for depressant containing a significant amount of heptadecylamine sulfate. This fact was analyzed.