

Г. М. Хамадалиева (асс.), О. А. Баулин (к.т.н., доц.), М. Н. Рахимов (д.т.н., проф.),
П. Э. Мансурова (студ.), И. П. Пермяков (студ.)

НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН КАК АЛЬТЕРНАТИВА ДЕПРЕССОРНЫМ ПРИСАДКАМ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра технологии нефти и газа
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: gulnaz@khamadalieva.ru

G. M. Khamadalieva, O. A. Baulin, M. N. Rakhimov, P. E. Mansurova, I. P. Permyakov

LOW MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE AS AN ALTERNATIVE TO COLD FLOW IMPROVERS

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: gulnaz@khamadalieva.ru

Рассмотрена возможность применения низкомолекулярного полиэтилена – побочного продукта производства полиэтилена высокого давления ООО «Газпром нефтехим Салават» в качестве альтернативы депрессорным присадкам. Показана его эффективность при концентрации 0.2% мас. на трех образцах дизельного топлива с максимальным депрессорным эффектом 14 °C от использования низкомолекулярного полиэтилена в чистом виде и 9 °C совместно с растворителем – кубовым остатком бутиловых спиртов в соотношении 1:3.

Ключевые слова: депрессорная присадка; депрессорный эффект; дизельное топливо; кубовый остаток бутиловых спиртов; молекулярно-массовое распределение; низкомолекулярный полиэтилен; низкотемпературные свойства; полимер; сополимер этилена с винилацетатом.

В последние годы наблюдается увеличение объема производства зимнего дизельного топлива на внутреннем рынке России ¹.

Низкотемпературные свойства, как один из важнейших показателей качества дизельного топлива, определяют работу двигателя при отрицательных температурах окружающей среды, а также условия перекачки, хранения и слива топлива.

Наиболее рациональным способом улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив является введение в них депрессорных присадок ²⁻⁴, в качестве которых используются вещества химической природы ⁵:

- сополимеры этилена с полярными мономерами (сополимеры этилен-винилацетата и их композиции, тройные сополимеры на основе этилена

The article considers the possibility of using low molecular weight polyethylene (by-product of high-pressure polyethylene production by LLC Gazprom Neftekhim Salavat) as cold flow improvers. Its effectiveness is shown at a concentration of 0.2% by weight, on the three samples of diesel fuel with a maximum depressive effect of 14 °C from the use of low molecular weight polyethylene in pure form and 9 °C together with a solvent – a cubic residue of butyl alcohols in a ratio of 1:3.

Key words: cold flow improver; cubic residue of butyl alcohols; depressor effect; diesel fuel; ethylene copolymer with vinyl acetate; low molecular weight polyethylene; low temperature properties; molecular weight distribution; polymer.

и винилацетата, сополимеры этилена с другими полярными мономерами);

- продукты полиолефинового типа (сополимеры этилен-пропилена, этилен-пропилен-диена и продукты их деструкции, сополимеры альфа-олефинов, модифицированные полиолефины);

- полиметакрилатные присадки (полиалкил(мет)акрилаты, сополимеры алкил(мет)акрилатов);

- химические вещества неполимерного типа (алкилнафталины; эфиры многоатомных кислот и спиртов; амиды, содержащие длинные алкилы).

Известно, что наиболее эффективны в качестве депрессоров полимерные присадки, среди которых чаще всего предпочтение отдается сополимерам этилена с винилацетатом ⁶.

В настоящей работе с целью расширения ассортимента отечественных присадок, а также для квалифицированного использования побочных

Дата поступления 15.09.24

продуктов нефтехимических производств нами в качестве альтернативы депрессорным присадкам был исследован низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ) – побочный продукт производства полиэтилена высокого давления ООО «Газпром нефтехим Салават».

Материалы и методы

Исследуемый образец НМПЭ характеризуется динамической вязкостью расплава 20–400 МПа·с и температурой каплепадения 55–90 °С.

ИК-спектр рассматриваемого образца НМПЭ получен на приборе Nicolet 6700 фирмы «Thermo Electron Corporation» с помощью приставки Smart Orbit в области 400–4000 см⁻¹ и представлен на рис. 1.

ИК-спектр исследуемого образца НМПЭ характеризуется наличием *α*- и симметрических валентных и деформационных колебаний –CH₃ и –CH₂ (2957, 2917, 2849, 1463, 1377, 720 см⁻¹). Частота 1644 см⁻¹ отвечает валентным колебаниям связи –C=C– в RHC=CH₂. Частоты поглощений 1302 (вверные колебания CH₂) и 1143 см⁻¹ (маятниковые колебания метильной группы –CH₃) указывают на неразветвленные углеводородные цепи, а неплоские деформационные колебания группы C–H в –C=C–H (частоты 888, 772, 729 см⁻¹) характерны для непредельных углеводородов.

Молекулярно-массовое распределение и молекулярная масса НМПЭ были проанализированы на высокотемпературном геле-проникающем хроматографе GPC-IR от Polymer Char при 160 °С в 1,2,4-трихлорбензоле (рис. 2).

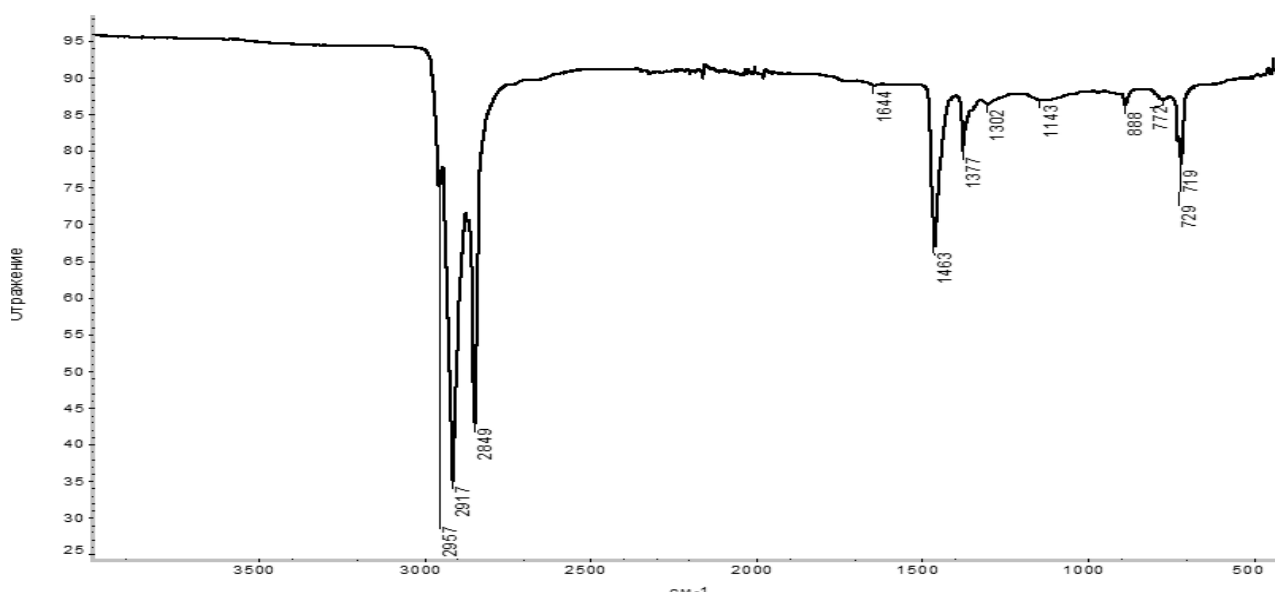
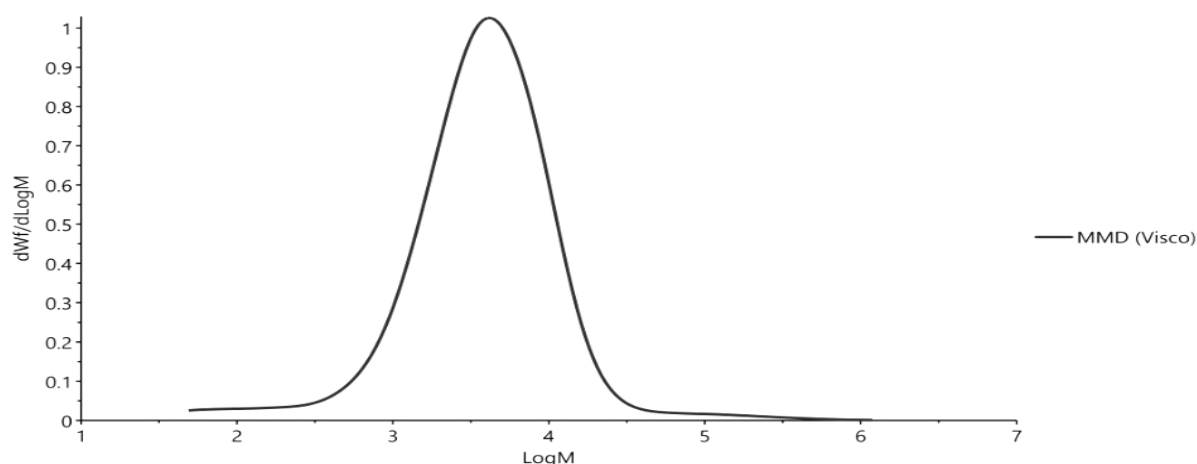


Рис. 1. ИК-спектр исследуемого образца НМПЭ



Results

	Mp (g/mol)	IV Bulk (dL/g)	Mw UC (g/mol)	Mn UC (g/mol)	Mz UC (g/mol)	Mw / Mn	Name	Mz +1 (g/mol)
24-0450	3124	0.1284	7809	1682	117257	4.64	LMPE 1	150242
24-0449	3124	0.1291	7597	1494	102426	5.08	LMPE 1	140597

Рис. 2. Результаты исследования образца НМПЭ методом геле-проникающей хроматографии

Показатели качества исследуемых образцов дизельного топлива

Показатели	Метод	Норма по ГОСТ 32511-2013	Образец 1	Образец 2	Образец 3
1. Фракционный состав, °С: начало кипения 10 20 30 40 50 60 70 80 90 95 конец кипения	ГОСТ 2177-99	при t=250°С перегоняется менее 65 % об. при t=350°С перегоняется не менее 85% об. менее 360 °С	172 213 234 251 268 282 295 310 323 341 351 355	186 225 245 259 270 284 296 308 326 345 350 359	166 214 223 248 265 279 292 305 319 333 349 358
2. Плотность при 20°С, кг/м ³	ГОСТ 33364-2015	820.0–845.0	844.7	836.8	840.8
3. Вязкость, мм ² /с	ГОСТ 33-2000	2.000–4.500	3.168	3.305	3.080
4. Температура вспышки, °С	ГОСТ Р ЕН ИСО 2719-2008	выше 55	79.8	76.7	64.7
5. Предельная температура фильтруемости, °С	ГОСТ 22254-92	A – плюс 5 B – 0 C – минус 5 D – минус 10 E – минус 1 F – минус 20	–4	–3	–1
6. Скорректированный диаметр пятна износа, мкм	ГОСТ Р ИСО 12156-1-2006	не более 460	551	345	519
7. Массовая доля серы, мг/кг	ГОСТ 51947-02	не более 10	1	2	3
8. Содержание углеводородов, % - парафиновых - нафтеновых - ароматических	ГОСТ 12329		54.1 13.8 32.1	61.3 10.4 28.3	52.7 13.2 32.7

Исследования по улучшению низкотемпературных свойств проводились на дизельных топливах производства ООО «Газпром нефтехим Салават» (табл. 1).

Результаты и обсуждение

Эффективность НМПЭ на образцах дизельного топлива 1–3 при максимальной его концентрации с точки зрения расхода (0.2% мас.) представлена в табл. 2.

Таблица 2

Эффективность НМПЭ на образцах дизельного топлива производства ООО «Газпром нефтехим Салават»

Показатель	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Предельная температура фильтруемости, °С	-8	-11	-15

С целью получения товарной формы депрессорной присадки нами в качестве растворителя был использован кубовый остаток бутиловых спиртов производства ООО «Газпром нефтехим Салават» с соотношением НМПЭ к растворителю 1:3. Результаты полученных исследований при

концентрации депрессорной присадки 0.2% мас. в образцах дизельного топлива представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты эффективности депрессорной присадки на образцах дизельного топлива производства ООО «Газпром нефтехим Салават»

Показатель	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Предельная температура фильтруемости, °С	-7	-7	-10

Таким образом, НМПЭ показал высокую эффективность в отношении улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив производства ООО «Газпром нефтехим Салават». Максимальный депрессорный эффект от введения НМПЭ в чистом виде составил 14 и 9 °С совместно с растворителем, что позволяет производителям его рассматривать в качестве альтернативы дорогостоящим зарубежным присадкам.

Различная эффективность НМПЭ на образцах дизельного топлива обуславливается различной приемистостью депрессорных присадок к дизельным топливам различного происхождения⁷.

Литература

1. Электронный ресурс: <https://www.sostav.ru/blogs/32702/41325>. Дата публикации: 17.10.2023. (дата обращения: 1.11.2024)
2. Пачкалев А.Ю., Макарова О.В., Морозов А.Л., Смирнов Н.В., Мячин С.Г., Буйлов В.А., Лохматов С.В., Тарасов А.В. Увеличение производства зимнего дизельного топлива. Премия Министерства энергетики Российской Федерации 2020 // Химия и технология топлив и масел. – 2021. – №4(626). – С.26-32.
3. Рудяк К.Б., Полянский К.Б., Верещагин Н.В., Земцов Д.Б., Панов Д.М., Юмашева Т.М. Депрессорно-диспергирующие присадки к дизельному топливу. Компоненты, марки, новые технологии и разработки // Химия и технология топлив и масел. – 2022. – №5(633). – С.20-25.
4. Рудяк К.Б., Полянский К.Б., Верещагин Н.В., Сенин А.А., Козлова Г.А., Юмашева Т.М. Функциональные присадки к нефти и продуктам нефтепереработки на основе депрессорных присадок ООО «РН-ЦИР» // Химия и технология топлив и масел. – 2022. – №5. – С.26-28.
5. Деменин Е.С., Николаев А.К., Зарипова Н.А. Исследование применения депрессорных присадок зарубежными компаниями в трубопроводном транспорте высоковязких нефтей // Международный научно-исследовательский журнал. – 2020. – №5 (95). – С.94-97.
6. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. – М.: Химия, 1990. – 237 с.
7. Хамадалиева Г.М., Баулин О.А., Гильмутдинов А.Т., Хабарова К.И., Аюпова А.А. Влияние состава дизельных топлив на эффективность депрессорной присадки // Нефтегазовое дело. – 2024. – №4. – С.240-252.

References

1. <https://www.sostav.ru/blogs/32702/41325>. Date of publication: 17.10.2023. (date of application: 1.11.2024)
2. Pachkalev A.Yu., Makarova O.V., Morozov A.L., Smirnov N.V., Myachin S.G., Buylov V.A., Lokhmatov S.V., Tarasov A.V. *Uvelicheniye proizvodstva zimnego dizel'nogo topliva. Premiya Ministerstva energetiki Rossiyskoy Federatsii 2020* [Winter diesel fuel production increase.ministry of energy of the russian federation award 2020]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2021, no.4(626), pp.26-32.
3. Rudyak K.B., Polyansky K.B., Vereshchagin N.V., Zemtsov D.B., Panov D.M., Yumasheva T.M. *Depressorno-dispergiruyushchiye prisadki k dizel'nomu toplivu. Komponenty, marki, novyye tekhnologii i razrabotki* [Depressant-dispersing additives for diesel fuel. Components, brands, new technologies and developments]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2022, no.5(633), pp.20-25.
4. Rudyak K.B., Polyansky K.B., Vereshchagin N.V., Senin A.A., Kozlova G.A., Yumasheva T.M. *Funktsional'nyye prisadki k nefti i produktam neftepererabotki na osnove depressornykh prisadok OOO «RN-TSIR»* [Functional additives for oil and petroleum products based on depressant additives of RN-CIR LLC]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2022, no.5(633), pp.26-28.
5. Demenin E.S., Nikolaev A.K., Zaripova N.A. *Issledovaniye primeneniya depressornykh prisadok zarubezhnyimi kompaniyami v truboprovodnom transporte vysokovyzkikh neftey* [Investigation of the use of depressant additives by foreign companies in the pipeline transport of high-viscosity oils]. *Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatel'skiy zhurnal* [International Scientific Research Journal], 2020, no.5 (95), pp.94-97.
6. Terteryan R.A. *Depressornye prisadki k neftyam, toplivam i maslam* [Depressant additives for oils, fuels and oils]. Moscow, Khimiya Publ., 1990, 237 p.
7. Khamadalieva G.M., Baulin O.A., Gilmudtinov A.T., Khabarova K.I., Ayupova A.A. *Vliyaniye sostava dizel'nykh topliv na effektivnost' depressornoy prisadki* [The influence of the composition of diesel fuels on the effectiveness of a depressor additive]. *Neftegazovoye delo* [Oil and gas business], 2024, no.4, pp.240-252.