**Состояние и перспективы применения присадок к топливу в России и за рубежом**

Александр Данилов, д.т.н., ОАО «ВНИИНП»

Повышение экологических требований к выбросам автомобильных двигателей и ужесточение условий эксплуатации современных ДВС требуют использования разнообразных присадок к моторному топливу во все более широких масштабах. В последние годы за рубежом на рынок выпущен огромный ассортимент антидетонационных, цетанповышающих, противоизносных, моющих, антинагарных присадок, а также депрессоров, диспергаторов и т.д. Известно, что Россия существенно отстает от мирового уровня по разработке современных присадок к топливам, хотя по отдельным группам присадок положение неодинаково. В предлагаемой статье анализируется сводная информация по ситуации с производством и практическим применением основных типов отечественных присадок.

В настоящее время присадки являются непременным элементом высокой технической культуры производства и применения топлив. Их мировой ассортимент включает более 40 типов, различающихся по назначению, и десятки тысяч товарных марок [1].

Присадки используют в двух основных случаях:

при изготовлении топлив — для получения продукта, удовлетворяющего требованиям стандартов;

при использовании стандартных топлив — для улучшения их эксплуатационных, экологических и эргономических характеристик.

Известно, что по выпуску и использованию современных присадок к топливам Россия пока существенно отстает от мирового уровня (см. табл. 1). При этом такое отставание по основным классам присадок не равноценно.

|  |
| --- |
| Таблица 1. Основные присадки к топливам, используемые в России и за рубежом |
| Область применения | Тип присадки и назначение | Состояние вопроса |
| за рубежом | в России |
| Выработка автобензинов | Антидетонаторы на основе ТЭС (обеспечение требуемого уровня октанового числа) | Применение прекращено | Применение прекращено  |
| Альтернативные антидетонаторы (замена ТЭС) | Практически не используются. Применение соединений железа и марганца в ряде стран запрещено | Применение альтернативных антидетонаторов — единственная возможность быстрого перехода на неэтилированный бензин |
| Применение автобензинов | Моющие присадки (оптимизация режима работы двигателя за счет поддержания в чистоте топливной аппаратуры и камеры сгорания, что обеспечивает экономию топлива и уменьшение токсичности ОГ) | Применение моющих присадок — обязательная практика. При этом используются присадки, эффективные как в карбюраторных двигателях, так и и в инжекторных | Разработаны и эпизодически используются моющие присадки, эффективные в карбюраторных двигателях |
| Выработка дизельных топлив | Промоторы воспламенения (обеспечение требуемого уровня цетанового числа) | Используются очень широко | Ярко выраженной потребности нет. Она возникнет при ужесточении норм по значению цетанового числа |
| Депрессоры (понижение температуры застывания топлива) и диспергаторы парафинов (предотвращение расслаивания топлив при холодном хранении) | Промышленность располагает большим спектром присадок, которые при необходимости широко используются | Потребность в депрессорных присадках велика и покрывается закупками по импорту. Присадки, разработанные в России, практически не производятся |
| Противоизносные (улучшение смазочных свойств малосернистых дизельных топлив) | Использование быстро растет. | Используются импортные присадки только для выработки топлив, поставляемых на экспорт |
| Применение дизельных топлив | Моющие, антинагарные (оптимизация режима работы двигателя за счет поддержания в чистоте топливной аппаратуры и камеры сгорания — экономия топлива и уменьшение токсичности продуктов сгорания) | Потребителю предлагаются моющие, антинагарные и катализаторы выгорания сажи на сажевых фильтрах  | Присадки не используются, но разрабатываются с целью использования в ближайшей перспективе |

**Антидетонаторы для автобензинов**

Первой присадкой этого назначения стал тетраэтилсвинец (ТЭС), исключительные антидетонационные свойства которого были открыты в 1921 году в лаборатории фирмы General Motors Research Corp. С 1923 года топливо с этой присадкой вышло на рынок и было незаменимо в течение нескольких десятилетий. В СССР быстро оценили достоинства ТЭС для производства авиационных и автомобильных бензинов. О чрезвычайно высокой токсичности ТЭС, разумеется, было известно, но только в конце столетия появились технические и экономические предпосылки для создания неэтилированных бензинов.

В большинстве западных стран получили развитие процессы производства высокооктановых компонентов, таких как алкилат, изомеризат, оксигенаты. Россия пока только в начале этого пути, и чтобы решить проблему, разработчики прибегли к так называемым альтернативным антидетонаторам: ароматическим аминам и соединениям на основе железа и марганца. Данное решение представляет собой вынужденный паллиатив, но в обозримом будущем оно единственно возможно для нашей страны, не располагающей достаточными мощностями процессов производства высокооктановых бензиновых фракций [2] (табл. 2).

|  |
| --- |
| Таблица 2. Мощности процессов в России и некоторых других странах (в % на прямую перегонку) |
| Страна | Каталитический крекинг | Каталитический риформинг | Алкилирование | Изомеризация | Производство оксигенатов |
| Россия | 6,0 | 14,2 | 0,18 | 0,3 | 0,13 |
| США | 33,8 | 24,1 | 6,55 | 3,8 | 0,76 |
| Япония | 17,1 | 15,5 | 0,91 | 4,4 | 0,10 |
| Германия | 15,2 | 17,1 | 1,20 | 3,1 | 0,38 |
| Италия | 13,4 | 11,8 | 1,62 | 3,9 | 0,50 |
| Китай | 19,7 | 25,6 | 0,58 | - | 0,02 |
| Источник — Oil & Gas Journal, 2001, 24 Dec. |

Обширный ассортимент альтернативных антидетонаторов — характерная особенность России. В нашей стране, где количество альтернативных антидетонаторов среди других присадок очень велико, на сегодняшний день доля патентов, выданных на них от общего числа запатентованных присадок в 1990-2000 гг., составляет 46%, При этом среди присадок, допущенных к применению в автомобильных топливах, на 1 января 2002 г. доля антидетонаторов составляет 22%.

|  |
| --- |
| Таблица 3. Основные типы и возможности альтернативных антидетонаторов |
| Тип присадки | Максимально допустимая концентрация | Прирост ОЧ |
| Ароматические амины (АДА, БВД, N-метиланилин) | 1-1,3% | 2-6 |
| Железосодержащие присадки (ФК-4, Октан-максимум, ФеРОЗ) | 38 мг Fe/л бензина | 3-4 |
| Марганецсодержащие присадки (Hitec-3000, АвтоВЭМ) | 50 мг Mn/л бензина | 5-6 |

Основные типы альтернативных антидетонаторов и их возможности представлены в табл. 3. Альтернативные антидетонаторы дороже ТЭС, но гораздо дешевле высокооктановых фракций. В табл.4. показана относительная себестоимость применения альтернативных детонаторов, при условии, что себестоимость применения ТЭС принята за единицу. Видно, что в зависимости от выбора типа присадки и условий ее применения себестоимость может возрасти от 1,3 до 9,4 раза относительно ТЭС.

|  |
| --- |
| Таблица 4. Сравнение себестоимости применения альтернативных антидетонаторов |
| ТЭС | 1 |
| Соединения Mn и Fe | 1,3-3,0 |
| Ароматические амины | 2,5-3,8 |
| Оксигенаты (МТБЭ) | 3,5-9,4 |
| Высокооктановые фракции | 4,1-7,3 |

Промоторы воспламенения дизельных топлив

За рубежом этот тип присадок очень широко распространен. Это объясняется тем, что при высокой глубине нефтепереработки в состав дизельных топлив вовлекается много фракций вторичных процессов, характеризующихся плохой самовоспламеняемостью. Кроме того, с целью снижения содержания в отработавших газах NO2 и CO планируется дальнейшее повышение цетанового числа (ЦЧ) до 55 ед.

В России такой проблемы пока нет, тем более что действующий стандарт (ГОСТ 305-82) не предъявляет слишком строгих требований к значению ЦЧ. Однако эта ситуация продержится недолго: наряду со стандартом уже действуют технические условия ТУ 38.401-58-96-2001, представляющие собой аутентичный перевод европейской нормали EN-590. Новые ТУ используются заводами пока для выработки топлив на экспорт, но в перспективе будут распространены и на всю отечественную продукцию. При этом минимально требуемое значение ЦЧ поднимется с 45 до 51, чего без специальных присадок достичь не удастся.

Товарный ассортимент таких присадок составлен преимущественно алкилнитратами. В Европе и США, несмотря на обилие товарных наименований, это исключительно 2-этилгексилнитрат, в России — изопропилнитрат (ИПН) и более эффективный циклогексилнитрат (ЦГН). Другой тип присадок в качестве активного компонента содержит органические пероксиды. В настоящее время пероксидные присадки вызывают большой интерес, а в Калифорнии, где введены жесткие ограничения на содержание азота в дистиллятных топливах, они находят промышленное применение. По эффективности присадки обоих типов близки между собой (см. рис. 1), хотя пероксиды все же несколько уступают нитратам [4].

**Противоизносные присадки.**

Присадки этого назначения стали необходимы в связи с разработкой и применением малосернистых дизельных топлив. Ограничения по содержанию серы до 0,001 и 0,005% впервые были установлены в Швеции в 1991 году и до настоящего времени являются самыми жесткими. В 1993 году ограничение серы в топливе до 0,05% введено в США, в 1994 году — в Канаде, в 1997 году — в Японии. С 2000 года в Европе применяется дизельное топливо с содержанием серы не более 0,035%. Предполагается, что к 2005 году содержание серы в топливе не будет превышать 0,005% [5].

Дизельные топлива со сниженным содержанием серы характеризуются плохими противоизносными свойствами. В результате уже через 5 тысяч километров пробега выходят из строя топливные насосы высокого давления. Считается, что при содержании серы в топливе менее 0,05% требуется применение специальных противоизносных присадок, позволяющих на порядок продлить срок службы топливной аппаратуры (см. рис. 2).

Данная проблема достаточно остро стоит в промышленно развитых странах и к настоящему времени ясно обозначилась в России. Ряд отечественных заводов вырабатывает топлива с низким содержанием серы, которые предназначены и для поставки на экспорт, и для внутреннего потребления. Количество малосернистого топлива (с содержанием серы менее 0,05 и 0,1%) пока невелико, но быстро растет, его доля в 1990, 1995 и 2000 годах в России соответственно составляла 0,2, 3,8 и 12,0% от общего выпуска топлив. Из-за отсутствия отечественных разработок российские заводы, производящие дизельные топлива на экспорт, вынуждены использовать импортные присадки фирм BASF, Clariant, Infineum. Появления полноценных отечественных аналогов следует ожидать через 1-2 года.

**Присадки, улучшающие низкотемпературные свойства дизельных топлив**

Такие присадки снижают температуру застывания и улучшают низкотемпературную фильтруемость топлив. Почти все практически значимые присадки в качестве активных компонентов содержат сополимеры олефинов (этилена) и винилацетата. Они эффективно снижают температуру застывания топлив, но не предотвращают их расслаивания при холодном хранении, когда топливо расслаивается, образуя верхний прозрачный слой и нижний мутный, обогащенный парафинами. Оба слоя подвижны, но при отборе топлива из низкого слоя двигатель работает с перебоями. Проблему решают специальные присадки — диспергаторы, или антиосадители парафинов. Эффект от их применения заключается в образовании очень мелких кристаллов парафинов с большой седиментационной устойчивостью.

Особое значение диспергаторы парафинов имеют в странах с большой продолжительностью холодного времени года. Поэтому в России применение композиций депрессоров и диспергаторов парафинов является настоятельно рекомендуемым. Несмотря на многочисленные попытки разработать отечественные депрессоры, успехов в этой области немного. Присадки, допущенные к применению (ПДП, Сандал-1 и пр.), в годы их появления на свет вырабатывались и использовались в очень малом объеме, а к настоящему времени морально устарели. Во ВНИИНП разработана новая присадка ВЭС-410, по эффективности равноценная импортным. Освоено ее опытно-промышленное производство.

Изготовители топлив пользуются пока импортными депрессорами, количество которых, допущенных к применению в нашей стране, составляет более десятка наименований. При подборе депрессоров следует учитывать, что их эффективность зависит от природы топлива (фракционного состава, содержания различных групп углеводородов и т.д.). Поэтому для каждого НПЗ фактически выбирается индивидуальный депрессор из обширного ассортимента, предлагаемого зарубежными фирмами. Применение депрессорных присадок позволило разработать в России особые марки дизельных топлив, так называемые топлива серии ДЗп (дизельное зимнее с присадкой), получаемые введением депрессора в летнее топливо. Это частично решило проблему обеспечения страны топливом, пригодным для работы при низких температурах.

**Моющие присадки**

Эти присадки по-прежнему остаются основным типом присадок по объему применения и количеству товарных марок на мировом рынке топлив. Во многих странах, в том числе и в России, применение этих присадок отдано на усмотрение потребителя, но в США, например, согласно «Закону о чистом воздухе», оно является обязательным. Использование моющих присадок представляет собой хороший пример приспособления топлив к прогрессу в области автомобилестроения.

В конце 1950 годов в таксомоторных парках штата Калифорния была введена обязательная рециркуляция картерных газов, позволившая на 15-30% снизить эмиссию углеводородов и оксида углерода. Картерные газы, содержащие пары бензина, продукты сгорания, частички масла и шлама, подавались во всасывающую линию перед карбюратором. Неизбежным результатом стало осмоление его заслонки и нарушение смесеобразования. Вместо положительного результата был получен отрицательный. Через несколько тысяч километров пробега наблюдался перерасход топлива, а токсичность ОГ резко повышалась. Решение было найдено в виде применения специальных моющих присадок, предотвращающих образование отложений.

Через 30 лет история повторилась. Появились двигатели с распределенным впрыском бензина «на клапаны» и рециркуляцией отработавших газов, что позволило эффективно снизить выбросы оксидов азота. Но при этом работа впускных клапанов была поставлена в жесткие условия, на их поверхности образовывались толстые (до 2 мм толщиной) отложения. Известные моющие присадки оказались непригодны, и были разработаны присадки нового поколения, которые сейчас и составляют основную массу товарных моющих присадок за рубежом. Об их эффективности можно судить по рис. 3, на котором представлены результаты определения концентрации СО в отработавших газах инжекторного двигателя, работающего на бензине без присадки и с присадкой. Показано также, как на этот показатель влияет введение присадки в процессе работы двигателя [6].

Отечественный ассортимент моющих присадок пока представлен присадками «первого поколения», отмывающими карбюратор. Это присадки «Автомаг», Неолин-1. По эффективности они находятся на уровне соответствующих зарубежных образцов. Однако, несмотря на многочисленные усилия разработчиков топлив и техники, широкого применения они не нашли. Это объясняется не только недостаточной культурой применения топлив, но и тем, что рядовому потребителю использование моющих присадок экономически невыгодно, а государственная поддержка без использования механизмов, отработанных за рубежом (налоговая и акцизная политика, дотации производителям более качественных топлив и пр.), не эффективна. Действующие в России нормы следует признать очень мягкими по сравнению с США и странами Европы (рис. 4).

В ближайшие годы требования к выбросам автомобильных двигателей будут ужесточены, и к 2004 г. Россия выйдет на уровень «Евро-4», практически догнав европейские страны. При этом потребуются присадки не только для бензинов, но и для дизельных топлив. За рубежом работы в этом направлении проводятся достаточно интенсивно, и потребителям уже предлагаются первые товарные присадки.

**Антинагарные присадки для бензинов**

Хотя антинагарные присадки почти не используются на практике, но они имеют большую перспективу, поскольку предотвращают образование нагара в камере сгорания. В бензиновом двигателе нагарообразование приводит к явлению, называемому «ростом требований к октановому числу». Оно заключается в том, что нагар затрудняет теплоотвод от стенок камеры сгорания, что способствует развитию детонации. Двигатель начинает требовать бензин с более высоким октановым числом. Особенно это касается двигателей с непосредственным впрыском бензина в цилиндры, которые в Европе и США уже начали устанавливаться на автомобили. Первые присадки этого назначения уже поступили в продажу.

|  |
| --- |
| Таблица 5. Ситуация в производстве и применении основных типов присадок к топливам в России |
| Тип присадки | Наличие эффективных технических решений и их обеспеченность сырьем | Понимание потребителя о необходимости присадки | Возможность организации производства |
| Альтернативные антидетонаторы (кроме аминов и присадок, содержащих Fe и Mn) | Ассортимент очень широк, производство присадок полностью обеспечено сырьем. Одновременно продолжается разработка новых типы антидетонаторов. | Безусловное | Производство организовано |
| Цетанповышающие присадки (промоторы воспламенения дизельных топлив) | Допущены к применению ИПН и ЦГН, разрабатываются присадки на базе 2-этилгексилнитрата. Все присадки обеспечены сырьевой базой | Перспектива осознана | Производство организовано |
| Депрессорные присадки для дизельных топлив | Морально устаревшие присадки (Полипрен, ПДП, Сандал-1) не вырабатываются | Безусловная | Освоено опытно-промышленное производство |
| Моющие присадки к автобензинам | Отечественные технические решения касаются карбюраторных двигателей. Допущены к применению, но практически не используются импортные присадки для использования в инжекторных двигателях. Отечественных технических решений нет | Потребность осознанна на уровне разработчиков топлив и плохо — их потребителями. Нет экономической поддержки государства | Организовано производство ранее разработанных присадок. Что касается присадок следующих поколений, то в ближайшее время их производство не предвидится |
| Противоизносные присадки для малосернистых дизельных топлив | Имеются проверенные технические решения, обеспеченные отечественным сырьем | Потребность подтверждается закупками зарубежных аналогов и разработкой нормативно-технической документации | В ближайшее время после проведения комплекса исследований |
| Моющие присадки для дизельных топлив | Имеются проверенные технические решения, обеспеченные отечественным сырьем. | Потребность не выражена | Возможно после проведения комплекса исследований и определения спроса. |
| Антинагарные присадки для дизельных топлив | Имеются проверенные технические решения, обеспеченные отечественным сырьем. | Потребность высказывается отдельными мелкими потребителями, не выражающими общеотраслевых тенденций | В ближайшее время после проведения комплекса исследований |

В табл. 5. приведена сводная информация о состоянии проблем по разработке, производству и практическому применению основных типов присадок в России. Видно, что ситуация по отдельным группам присадок неодинакова. Так, к настоящему времени налажено производство альтернативных антидетонаторов и цетанповышающих присадок в объеме, удовлетворяющем современный транспортный парк. Гораздо хуже обстоит дело с производством моющих и противоизносных, антинагарных присадок, депрессоров и диспергаторов парафинов для дизтоплива.

**Список литературы**

1. Данилов А.М. Классификация присадок и добавок к топливам // Нефтепереработка и нефтехимия. 1997, №6, с. 11-14.

2. Oil & Gas J. -2001, 24 Dec.

3. Данилов А.М. Присадки к топливам. Разработка и применение в 1996-2000 г.г. // Химия и технология топлив и масел. 2002, №6, с. 43-50.

4. S.D. Shwab, G.H. Guinter, T. Henly, K.T. Miller // SAE Technical Paper Series. -1999-01-1478. p.8.

5. Митусова Т.Н., Полина Е.В., Калинина М.В. Современные дизельные топлива и присадки к ним. М.: Техника, — 2002. 64. С.

6. Rotivel A.// Petr. Inf. — 1987. № 1631, p. 6-8