

Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет
Кафедра Химической технологии топлива и Химической кибернетики



Улучшение качества топлив и смазочных материалов с помощью присадок

«Введение в химмотологию»

**Киргина Мария Владимировна
ассистент каф. ХТТ и ХК**

● План

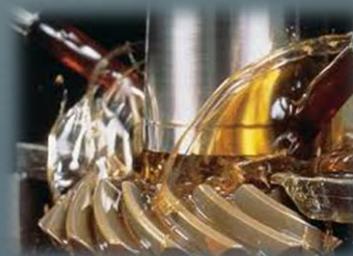
1. Присадки к Т и СМ

2. Принципы выбора присадок

3. Основные виды присадок к Т и СМ

4. Присадки к топливам

5. Присадки к маслам



● Присадки к Т и СМ

Присадки – вещества, добавляемые в малых количествах к топливам и смазочным материалам для повышения их эксплуатационных характеристик.

Содержание присадок в жидких топливах и смазочных материалах обычно не превышает сотых или десятых долей по массе.

Присадки используются для улучшения качества топлив и смазочных материалов в тех случаях, когда не представляется возможным по технологическим или экономическим показателям достичь требуемого уровня их качества.

● Присадки к топливам

Объем рынка и потребность в топливных присадках по оценкам фирмы BASF составляет 600 млн. \$

Таблица. 1 Потребление топлива и топливных присадок

Страна	Потребление топлива, млн. т	Присадочное топливо, %	Потребление присадок, тыс. т
Северная Америка	360	90	220
Западная Европа (без Германии)	93	50-60	35
Германия	32	90	24
Япония	50	20	4
Другие страны	125	10	6

● Присадки к топливам

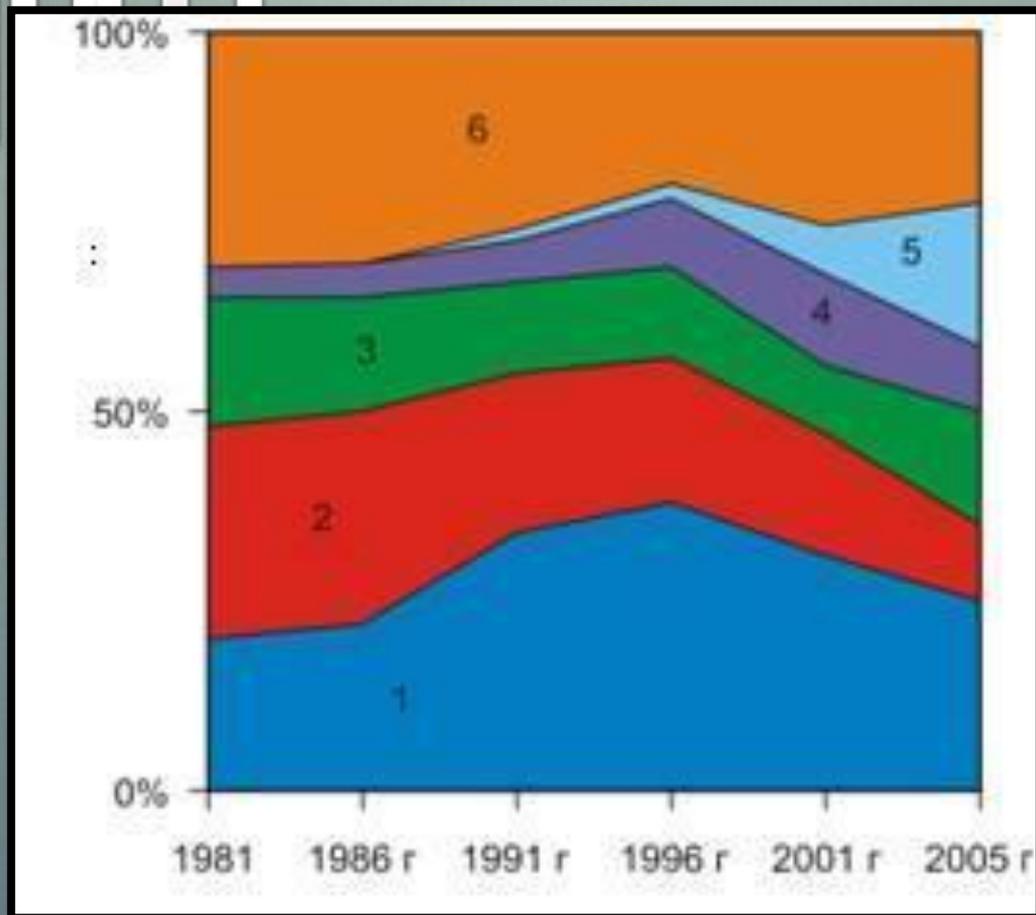
Таблица. 2 Прирост потребления присадок к топливам в США

Наименование	Средний прирост за 10 лет, % в год
Ингибиторы коррозии	3,1
Антиоксиданты	2,9
Депрессоры и вязкостные присадки	3,4
Стабилизаторы и диспергенты	4,2
Прочие присадки (антиобледеватели, моющие, деактиваторы металлов и др.)	1,3

Основные производители:

- ✓ Amoko Petroleum,
- ✓ Additives,
- ✓ Ethyl Corp.,
- ✓ BASF,
- ✓ Lubrisol,
- ✓ Texaco,
- ✓ Mobil,
- ✓ Shell,
- ✓ Granite Additives,
- ✓ Chevron,
- ✓ Paramins (Exxon),
- ✓ BP,
- ✓ IFP,
- ✓ Total,
- ✓ Elf,
- ✓ Nipon Oil и др.

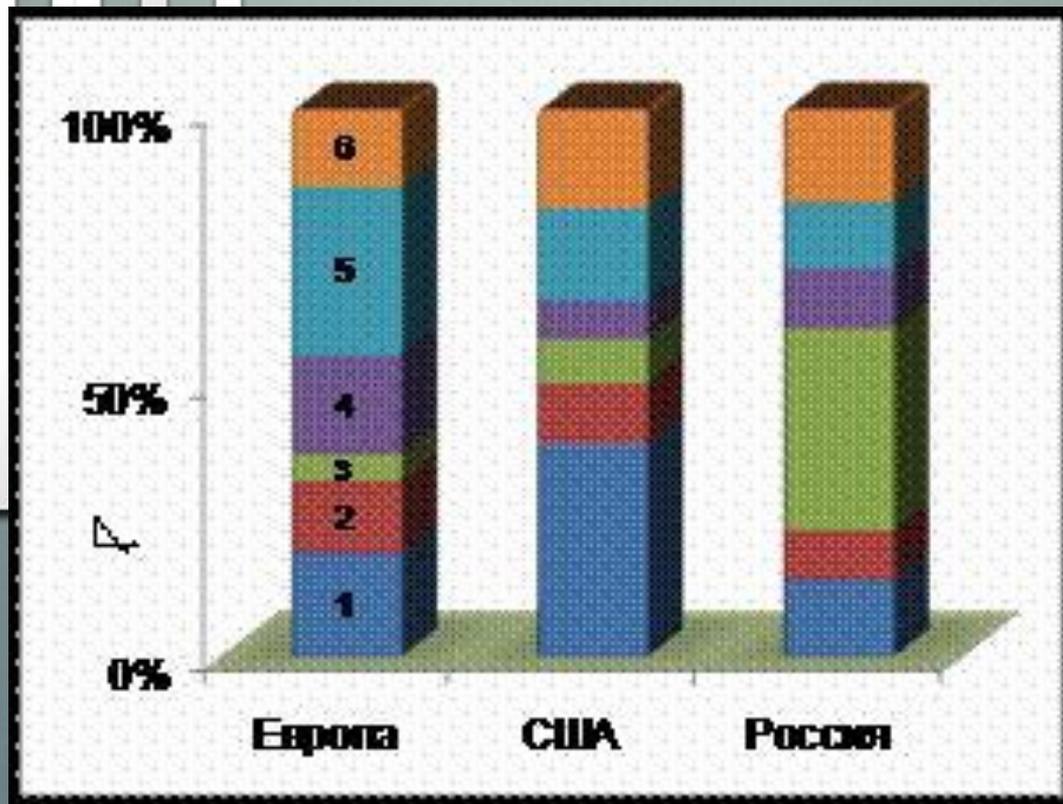
● Присадки к топливам



- 1 - моющие;
- 2 - депрессорно-диспергирующие;
- 3 - модификаторы воспламенения;
- 4 - модификаторы горения;
- 5 - противоизносные;
- 6 - прочие.

Рис. 1 Динамика мирового патентования присадок к топливам

● Присадки к топливам



- 1 - моющие;
- 2 - депрессорно-диспергирующие;
- 3 - модификаторы воспламенения;
- 4 - модификаторы горения;
- 5 - противоизносные;
- 6 - прочие.

Рис. 2 Структура патентования присадок к топливам

● Присадки к маслам

Моторное масло состоит из основы (базового масла) и присадок, которые призваны разнообразить его качество и свойства.

При современном уровне развития двигателестроения **использование масла без присадок практически невозможно**, т.е. невозможно создание масел, которые обеспечили бы эффективную защиту двигателя и одновременно не разрушались/старели в течение длительного времени.

Все современные моторные масла содержат 20% и более присадок

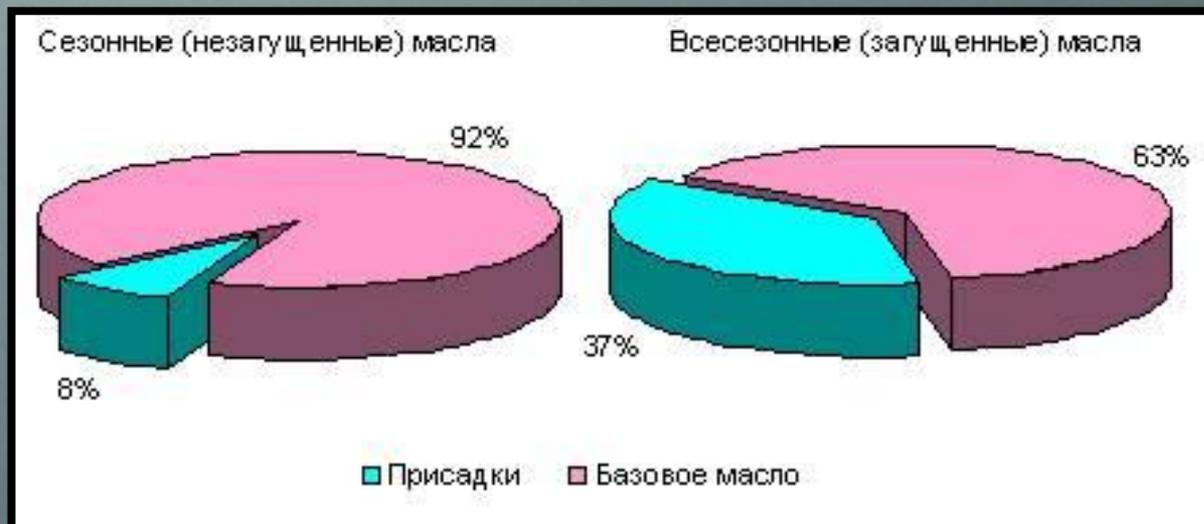


Рис. 1 Содержание присадок в сезонных и всесезонных моторных маслах

● Присадки к маслам

Таблица. 3 Применение некоторых присадок в маслах

Присадки	Масло				
	моторное	трансмиссионное	турбинное	гидравлическое	индустриальное
Антикоррозионные	+	+			+
Антиокислительные	+	+	+	+	+
Антифрикционные	+	+			
Вязкостные	+	+			
Депрессорные	+	+			
Моюще-диспергирующие	+				
Противоизносные	+	+		+	+
Противопенные	+	+	+	+	+

● Принципы выбора присадок

Основные принципы подбора и применения присадок или пакета присадок к топливам и смазочным материалам:

- ✓ подбор присадки осуществляется для конкретной марки топлива или смазочного материала с учетом особенностей его применения и экологических свойств исходных и отработанных продуктов;
- ✓ присадки должны использоваться в оптимальной концентрации (максимальная эффективность при минимальном увеличении стоимости конечного продукта после внесения присадки), при минимальных изменениях (ухудшениях) какого-либо показателя качества товарного продукта;
- ✓ присадка или продукты ее превращения не должны отрицательно влиять на работу элементов топливо-масляной системы: фильтры, насосы, теплообменники, форсунки, уплотнения, КИП;

● Принципы выбора присадок

Основные принципы подбора и применения присадок или пакета присадок к топливам и смазочным материалам:

- ✓ присадки должны производиться серийно в промышленном масштабе и не быть дефицитными;
- ✓ присадки должны быть совместимы (желателен синергизм их действия в товарном продукте и в присадочном пакете);
- ✓ при введении присадок в товарный продукт должен существовать надежный метод контроля концентрации.

● Основные виды присадок к Т и СМ

Различаются по функциональному назначению и механизму действия:

Виды присадок	Функция	Механизм действия
Ингибиторы окисления	Повышение химической стабильности	<i>Химический, физико-химический</i> – радикально-цепной
Улучшающие смазочную способность:		
Антифрикционные (для масел)	Уменьшение коэффициента трения	<i>Коллоидно-химический</i> – создание адсорбционного слоя на поверхности трения
Противоизносные (для топлив и масел)	Уменьшение износа	<i>Коллоидно-химический, химический</i> – создание адсорбционного и хемосорбционного слоев на поверхности трения
Противозадирные (для масел)	Предотвращение задира, схватывания, сваривания, питтинга	<i>Химический</i> – создание химически модифицированных поверхностных слоев на металле

● Основные виды присадок к Т и СМ

Различаются по функциональному назначению и механизму действия:

Виды присадок	Функция	Механизм действия
Антикоррозионные (ингибиторы коррозии)	Защита металлов от химической и электрохимической коррозии	Коллоидно-химический, физико-химический – вытеснение с поверхности влаги, адсорбция, хемосорбция, образование защитного слоя
Вязкостные (загущающие)	Увеличение индекса вязкости масел	Физический, коллоидно-химический – увеличение вязкости при повышенных, уменьшение – при низких температурах
Депрессорные	Улучшение низкотемпературных свойств топлив и масел	Коллоидно-химический – адсорбция на поверхности кристаллов углеводородов, препятствие их росту и сращиванию

● Основные виды присадок к Т и СМ

Различаются по функциональному назначению и механизму действия:

Виды присадок	Функция	Механизм действия
Моюще-диспергирующие	Удаление нагаров с поверхности деталей маслосистем	Коллоидно-химический – адсорбция на частицах нагара, перевод в раствор, стабилизация их в масле
Дезэмульгаторы	Разрушение водотопливных (водомасляных) эмульсий	Коллоидно-химический – удаление защитных слоев с поверхности капель
Антипенные	Разрушение пены в маслах	Коллоидно-химический – удаление защитных слоев с поверхности газовых пузырьков

● Основные виды присадок к Т и СМ

Различаются по функциональному назначению и механизму действия:

Виды присадок	Функция	Механизм действия
Противоводо-кристаллизующие	Предотвращение образования кристаллов льда в топливах	Физико-химический – повышение растворимости влаги в топливе при низкой температуре
Антиэлектростатические	Предотвращение накопления зарядов статического электричества при перекачках топлив	Физический – повышение электропроводимости топлив

● Присадки к топливам

Антидетонационные присадки

Повышают октановое число бензинов.

Иницилирующие присадки (цетаноповышающие)

Уменьшают продолжительности периода задержки самовоспламенения дизельных топлив, увеличивающие их цетановое число (*алкилнитраты, пероксиды*).

Противоонагарные присадки

Снижают содержание токсичных продуктов неполного сгорания топлив в отработавших газах и уменьшают количества отложений на стенках камер сгорания (*триметилфосфат*).

● Присадки к топливам

Противодымные присадки

Снижают дымность отработавших газов дизелей (*сульфонаты Ba*).

К присадкам, способствующим сохранению исходных свойств топлив при их хранении, транспортировании и применении, относят **антиокислители, деактиваторы металлов и биоциды.**

Самые эффективные **антиокислительные присадки** - *фенолы, амины и аминофенолы.*

Некоторые металлы, каталитически ускоряют окисление топлив.

Для предотвращения применяют **деактиваторы** (*N,N'-дисалицилиден-1,2-пропилендиамин*), связывающие ионы металла в неактивные внутрикомплексные соединения.

В условиях высоких температур и большой влажности в топливах могут развиваться микроорганизмы, присутствие которых приводит к загрязнению и повышению их коррозионной активности.

Появлению микроорганизмов препятствуют **биоциды** (*сульфаты Cu, KMnO₄, ZnCl₂*).

● Присадки к топливам

Для уменьшения коррозионной агрессивности и возрастания защитной способности топлив в присутствии воды используют присадки с высокими поверхностно-активными свойствами (*амины, нафтенаты металлов, аммониевые соли ряда кислот, производные янтарного и малеинового ангидридов и др.*).

К топливам добавляют присадки **для облегчения их применения при низких температурах**: присадки к бензинам, препятствующие, благодаря образованию защитных пленок на металлических деталях, обледенению карбюраторов.

Антиводокристаллизующие присадки

Предотвращают выпадение кристаллов льда при резком охлаждении топлива, смешиваются с избыточной влагой, давая низкозастывающие смеси, которые легко проходят через фильтры и удаляются из двигателя с отработавшими газами (*метил- и этилцеллозольвы, тетрагидрофуриловый спирт*).

Особо актуальны для реактивных топлив!

● Присадки к топливам

Депрессорные присадки

В дизельных и более тяжелых (котельных) топливах содержатся твердые углеводороды, которые при охлаждении выпадают в виде кристаллов, способных забивать топливные фильтры. Дальнейшее охлаждение приводит к сращиванию выпавших кристаллов в жесткий каркас, и топливо теряет текучесть. Депрессорные присадки препятствуют сращиванию этих кристаллов и таким образом понижают температуру застывания топлив. (*сополимеры этилена с винилацетатом*).

Антистатические присадки

Для снижения электризации реактивных топлив. Увеличивают электрическую проводимость топлив и способствуют «стеканию» на заземленную стенку топливопровода или резервуара зарядов статического электричества (*смесь Cr-солей моно- и диалкил-салициловых кислот и Ca-соли эфира янтарной кислоты со стабилизатором*).

Противоизносные присадки

Улучшают смазочные свойства реактивных топлив (*нафтеновые кислоты*).

● Присадки к маслам

Присадки, улучшающие смазочные свойства

Их действие обусловлено образованием на трущихся металлических поверхностях различных по химическому составу защитных пленок.

Противоизносные присадки

Уменьшают износ поверхностей трения при относительно умеренных нагрузках и температурах (*масла и жиры растительного и животного происхождения, высшие жирные кислоты и эфиры и др.*).

Концентрация присадок 0,1-3,0%.

Противозадирные присадки

Обеспечивают нормальную работу при высоких нагрузках трущихся поверхностей без задира и заедания, а также смягчают его, если оно происходит (*диизопропилксантат, изобутиловый эфир трихлоруксусной кислоты, диалкилдитиофосфат Zn и др.*).

Концентрация присадок 3-5%.

● Присадки к маслам

Антифрикционные присадки

Предназначены для снижения (модификации) трения сопряженных поверхностей (*высшие жирные кислоты, мыла этих и нафтеновых кислот, эфиры глицерина и жирные амины, коллоидные дисперсии и др.*).

Концентрация присадок 0,1-0,5%.

Антиокислительные присадки

Повышают стойкость смазочных материалов к окислению при высоких температурах.

Действие антиокислителей обусловлено их способностью непосредственно тормозить окисление, обрывая цепные реакции и превращая образующиеся пероксидные соединения в стабильные продукты, или пассивировать поверхность металлических катализаторов, присутствующих в смазочных материалах (*амины, фенолы, соли сложных эфиров и др.*).

Концентрация присадок от 0,01 до 1-3%.

● Присадки к маслам

Фрикционные присадки

Способствуют увеличению коэффициента трения и предотвращению проскальзывания трущихся поверхностей (*органические кислоты и их производные, стеараты Mg, Ca и Zn, сульфонат Ba, N-гидрокси-этилсукцинимид и др.*).

Концентрация присадок 0,1-2,0%.

Антикоррозионные присадки

Предохраняют от коррозии узлы и детали машин и механизмов, выполненные преимущественно из цветных металлов, особенно при повышенных температурах. Полярные ПАВ.

Механизм их действия – образование на различных поверхностях защитных комплексов с каталитически активными соединениями металлов, накапливающихся в объеме смазочного материала в результате химического растворения, либо стабильных оксидных, гидроксидных и др. пленок, устойчивых к воздействию агрессивных сред (*бензотриазол, осерненные минеральные масла, сульфиды алкилфенолов, производные тиофенолов и др.*).

Концентрация присадок 1-3%.

● Присадки к маслам

Защитные (антиржавейные) присадки

Препятствующие коррозии черных металлов (кислородсодержащие ПАВ, нефтяные и синтетические сульфонаты, окисленный петролатум, алкенилянтарный ангидрид, дициклогексиламин и др.).

Концентрация присадок колеблется в широких пределах 0,01-20%.

Моюще-диспергирующие присадки

Предупреждают или уменьшают образование на нагретых металлических поверхностях углеродистых отложений (осадков, нагаров, лаковых пленок) в результате окисления и термического разложения смазочных материалов. Адсорбируясь на указанных поверхностях, формируют на них двойной электрический слой. Последний обладает экранирующим действием и препятствует накоплению отложений (сульфонаты Ca и Ba, дисульфидалкилфеноляты Ba и Sr, Ca- и Ba-соли и др.).

Концентрация присадок 3-5%.

● Присадки к маслам

Вязкостные (загущающие) присадки

Повышают вязкость и улучшают вязкостно-температурные свойства смазочных материалов (*полимеры, полиизобутилен, полиметакрилаты поливинилбутиловый эфир, полиалкилстиролы и др.*).

Концентрация присадок 1-20%.

Депрессорные присадки

Понижают температуру застывания смазочных материалов (на 20-30°C) и улучшают их вязкостно-температурные, а иногда моющие и антикоррозионные свойства (*алкилнафталины и алкилфенолы, полиметакрилаты и др.*).

Концентрация присадок 0,05-1,0%.

Дезэмульгирующие присадки

Устраняют возможность образования стойких эмульсий, особенно при увлажнении смазочных материалов (*Na-соли сульфокислот, производные аминов и др.*).

Концентрация присадок не превышает 0,05%.

● Присадки к маслам

Антипенные присадки

Предотвращают вспенивание смазочных материалов благодаря снижению прочности их поверхностных пленок вследствие адсорбции на них частиц добавок (*полиметилсилоксан, полидифенилсилоксан и др.*).

Концентрация 0,001-0,005%.

Антипиттинговые присадки

Предотвращают или ослабляют усталостные повреждения (осповидный износ) трущихся поверхностей (*осерненные терпены, диалкилдитиофосфат Ва, полиизобутилен и др.*).

Концентрация 0,5-3,0%.

Металлоплакирующие присадки

Снижают износ тяжело нагруженных узлов трения за счет образования на сопряженных поверхностях тонкой металлической пленки.

● Присадки к маслам

Деактиваторы металлов

Уменьшают каталитическую активность металлов, предохраняя смазочные материалы от окисления (*диамины, бензотриазол, триаллилфосфит и др.*).

Концентрация присадок не превышает 0,001%.

Регуляторы набухания резин

Препятствуют утечке масла или смазки через герметизирующие устройства и снижают трение в местах уплотнения движущихся деталей (*дигексилфталат, его смесь с тридециловым спиртом, триарилфосфат и др.*).

Концентрация присадок не более 2%.

Многофункциональные присадки обладают способностью одновременно улучшать несколько свойств Т и СМ.