

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛИАЛКИЛЕНСУЛЬФОНОВ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА БЕЗЗОЛЬНОЙ АНТИСТАТИЧЕСКОЙ ПРИСАДКИ

© 2023 г. О. В. Репина^{1,2}, С. В. Таразанов^{1,*}, П. А. Никульшин¹

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт по нефтепереработке, Москва, 11116 Россия

² Самарский государственный технический университет (СамГТУ), Самара, 43100 Россия

*E-mail: tarazanovsv@vniinp.ru

Поступила в редакцию 7 октября 2022 г.

После доработки 9 апреля 2023 г.

Принята к публикации 15 сентября 2023 г.

Исследован процесс получения полиалкиленсульфонов на основе индивидуальных α -олефинов. Получена зависимость величины удельной электропроводности дизельного топлива (ДТ) от структуры исходного алкена. Исследована зависимость антистатических свойств полученных полимеров от молекулярной массы полимера и количества диспергирующего агента. Определены низкотемпературные свойства ДТ, содержащих полиалкиленсульфон в качестве компонента беззольной антистатической присадки.

Ключевые слова: электропроводность, антистатические присадки, дизельное топливо, полиалкиленсульфон

DOI: 10.31857/S0028242123040159, **EDN:** OQLDKF

Выполнение технологических операций с углеводородными топливами и растворителями, связанных с интенсивным трением (перекачка, транспортировка, перемешивание, заправка транспорта и пр.), вызывает их статическую электризацию и накопление электростатических зарядов в объеме. Причина – низкая электропроводность топлив [1]. Накопление зарядов в объеме топлив не только вызывает взрывы и пожары [2], но и препятствует интенсификации некоторых технологических операций. Существуют различные методы защиты от проявления статического электричества, одним из которых является использование антистатических присадок, позволяющих обеспечить необходимый уровень электропроводности топлив (в частности, для ДТ в соответствии с дополнениями к общему стандарту EN 590 в ряде европейских стран минимальное значение удельной электропроводности должно составлять 150 пСм/м). На протяжении многих лет на территории нашей страны [3–6] и за рубежом [7] применяли антистатические присадки на основе карбоксилатных комплексов металлов

переменной валентности. В настоящее время жесткие экологические нормы для экспортного дизельного топлива [8] не позволяют применять присадки, содержащие в своем составе металлы.

Последние десятилетия внимание ученых привлекает разработка беззольных антистатических присадок полимерного типа. Одной из первых промышленных присадок подобного типа стала «Stadis 450», состав которой не сообщается. Однако известно, что данная присадка представляет собой полимерную композицию, одним из основных компонентов которой является полиалкиленсульфон [9]. В настоящее время практически все производители [10–12] такого рода присадок в качестве одного из компонентов используют полимеры обозначенного класса. Однако, такие вопросы как зависимость антистатической эффективности топлива от состава и структуры полиалкиленсульфонов практически не изучены. На сегодняшний день в опубликованных источниках подобные исследования для такого рода соединений не представлены.

Таблица 1. Фракционный состав дизельных фракций, доля отгона–температура

Топливо*	Температура	Доля отгона, об. %									
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
ДТ Сорт F	°С	227.0	244.8	257.0	269.1	280.9	293.0	306.1	320.0	337.5	349.4
ДТ Класс 1	°С	192.2	210.2	226.4	240.6	252.9	263.8	275.2	288.8	307.3	344.2

* Для ДТ сорт F К5: $T_{н.к.}$ 181.6°С, выход 97.5 об. %; для ДТ Класс 1 К5: $T_{н.к.}$ 135.6°С, выход 98.2 об. %.

Таким образом, цель работы – исследование свойств полиалкиленсульфонов в качестве компонента беззольных антистатических присадок, являющееся актуальной задачей, требующей решения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырье и материалы. Для синтеза полиалкиленсульфонов использовали алкены производства фирмы «Sigma-Aldrich»: гексен-1 (99.3 мас. %), гептен-1 (99.5 мас. %), октен-1 (99.5 мас. %), децен-1 (98.7 мас. %), тетрадецен-1 (98.9 мас. %) и гексадецен-1 (99.1 мас. %).

Оксид серы(IV) был получен по реакции сульфита натрия с серной кислотой, осушен хлоридом кальция и сконденсирован при -78°C . Реакцию инициировали гидропероксидом изопропилбензола и пероксидом бензоила; в качестве растворителя применяли ацетон (99.5 мас. %). Чистоту всех компонентов определяли методом ГЖХ. Испытания полученных полиалкиленсульфонов выполняли в дизельных фракциях, предназначенных для выработки топлив: Сорт F К5 и Класс 1 К5 по ГОСТ–32511 (табл. 1); фракции не содержали в своем составе каких-либо присадок, а их удельная электропроводность не превышала 2 ± 1 пСм/м.

Методика получения полиалкиленсульфонов. Сополимеризацию оксида серы(IV) с α -олефинами проводили в стеклянном реакторе объемом 100 мл с рубашкой и капельной воронкой. Перемешивание смеси осуществляли посредством магнитной мешалки с якорем типа звезда (500 об/мин). Постоянство температуры в реакторе обеспечивали термостатированием теплоносителя (с точностью $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$), подаваемого в рубашку.

В реактор помещали известное количество растворителя, α -олефина и инициатора. Указанную смесь термостатировали в течение 10 мин при заданной температуре синтеза. После чего в реактор

вносили жидкий SO_2 . Далее реактор герметизировали и начинали перемешивание реакционной смеси. По окончании процесса от реакционной массы в вакууме (1 мм рт. ст.) отгоняли растворитель и непрореагировавшие мономеры; для остатка определяли выход и анализировали. Полученный полимер хранили в эксикаторе с силикагелем под аргоном.

Подтверждение структуры полученных полиалкиленсульфонов выполняли методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре «BrukerAlpha II». Среднюю молекулярную массу полиалкиленсульфонов определяли методом гелепроникающей хроматографии на жидкостном хроматографе Dionex UltiMate 3000 с разрешающей способностью колонки 200–2000000 Да. Состав полученных полиалкиленсульфонов определяли с применением CHNS-анализа.

Определение электропроводности топлива с полученными полиалкиленсульфонами проводили по стандартной методике ASTM D 2624 с использованием переносного кондуктометра. Термостатирование проб осуществляли с помощью жидкостного термостата. Полиалкиленсульфоны вводили в топливо в концентрациях от 1 до 5 ppm из раствора в *o*-ксилоле.

Определение низкотемпературных свойств топлива и его седиментационной устойчивости при отрицательных температурах. Температуру помутнения топлив определяли по методике ASTM D 2500, предельную температуру фильтруемости – по ГОСТ EN 116 для топлив с добавлением пакета присадок и полученного полиалкиленсульфона.

Пакет присадок для ДТ Сорта F: противоизносная присадка (0.015 мас. %) и депрессорно-диспергирующая присадка (0.11 мас. %); пакет присадок для ДТ Класса 1: противоизносная присадка (0.03 мас. %), депрессорно-диспергирующая присадка (0.06 мас. %), цетаноповышающая присадка (0.005 мас. %). Кроме того, исследование включало

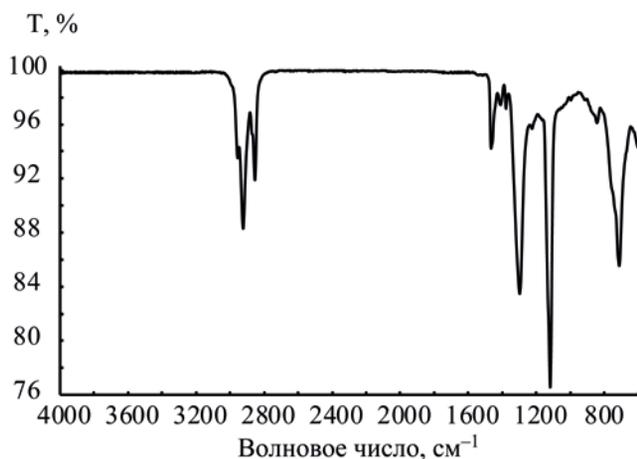


Рис. 1. Типичный ИК-спектр полученного полиалкиленсульфона.

в себя определение седиментационной устойчивости полученных композиций при температуре на 5°C ниже температуры помутнения топлива с добавкой присадок по СТО 11605031-041-2010.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и оценка антистатических свойств полиалкиленсульфонов

В ходе исследования был получен ряд полимеров на основе алкенов различной молекулярной массы с числом атомов углерода от C₆ до C₁₆. Уравнение реакции сополимеризации оксида серы с α-олефинами в общем виде представлено ниже:



Условия сополимеризации были одинаковы для всех соединений: температура синтеза – 0°C; мольное соотношение α-олефин/SO₂ = 1/1.2, массовое соотношение растворитель/реагенты = 1.1/1; растворитель – ацетон; количество инициатора – 3 мас. % для гидропероксида изопропилбензола и 2 мас. % для пероксида бензоила, время синтеза – 24 ч.

Все синтезированные полимеры в ИК-спектрах имели следующие полосы поглощения: 1350–1300 см⁻¹ и 1160–1140 см⁻¹, характерные для симметричных и асимметричных валентных колебаний SO₂-группы сульфонов; 740–720 см⁻¹ (маятниковое колебание CH₂-группы), 1395–1365 и 1475–1470 см⁻¹ (деформационные симметричные колебания CH₃-группы и деформационные колебания CH₂-группы), 2945–2915 см⁻¹ (валентные асимметричные колебания CH₂-группы), 2885–2860 см⁻¹ (валентные симметричные колебания CH₃-группы). ИК-спектр приведен на рис. 1.

Сополимеризация оксида серы с алкенами приводит к образованию сополимеров эквимолекулярного состава с чередующимися звеньями [13]. Приведенные в табл. 2 результаты элементного анализа показывают, что полученные полиалкиленсульфоны являются сополимерами с соотношением α-олефин/SO₂ = 1/1.

Использование радикального типа инициаторов полимеризации различной структуры – гидропероксида изопропилбензола и пероксида бензоила на показатель выхода полимера влияет незначительно. Важной особенностью изученной сополимеризации является то, что с увеличением молекулярной массы алкена происходит снижение выхода полиалкиленсульфона (рис. 2).

Полученные полиалкиленсульфоны в концентрации от 1 до 5 ppm добавляли в ДТ Сорт F K5 и

Таблица 2. Результаты элементного анализа полученных полиалкиленсульфонов

α-Олефин	Элементный состав, мас. %							
	вычислено				найдено			
	C	H	S	C/S	C	H	S	C/S
C ₆ H ₁₂	48.70	8.17	21.66	2.2	47.46	8.65	21.71	2.2
C ₁₀ H ₂₀	58.88	9.88	15.72	3.7	58.29	9.65	15.30	3.8
C ₁₄ H ₂₈	64.64	10.85	12.32	5.2	64.49	9.21	12.17	5.3

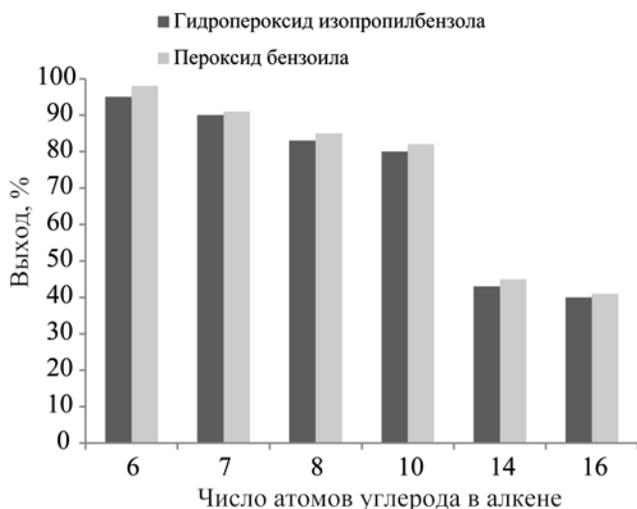


Рис. 2. Зависимость выхода полученных полиалкиленсульфонов от числа атомов углерода в алкенах в присутствии различных инициаторов.

измеряли его электропроводность. Влияние структуры α -олефина на антистатические свойства полиалкиленсульфонов показано на рис. 3.

Рис. 3 иллюстрирует зависимость антистатических свойств полиалкиленсульфонов внутри гомологического ряда. Из представленных данных видно, что из всего перечня используемых для син-

теза α -олефинов наиболее эффективно развивает удельную электропроводность ДТ полидеценсульфон. При введении такого полиалкиленсульфона в концентрации 5 ppm в ДТ удельная электропроводность последнего достигает 130 пСм/м в первый день испытания. По данным рис. 3б видно, что для полученных полиалкиленсульфонов наблюдается рост удельной электропроводности во всем исследуемом диапазоне концентраций. Каждая изученная система не достигает плато насыщения, что говорит о хорошей приемистости полиалкиленсульфонов к топливу. Также следует отметить, что полиалкиленсульфоны, полученные с использованием в качестве инициатора пероксида бензоила, чуть лучше развивают удельную электропроводность ДТ (рис. 3а). При этом различие в антистатической эффективности полиалкиленсульфонов, полученных с использованием различных инициаторов, не превышает 5 пСм/м; эта величина лежит в пределах погрешности метода. Таким образом, можно сделать вывод о том, что природа инициатора не оказывает влияния на удельную электропроводность полученных полиалкиленсульфонов.

Представляет интерес совокупное рассмотрение полиалкиленсульфонов, имеющих одинаковую разницу по числу углерода в алкильной части и

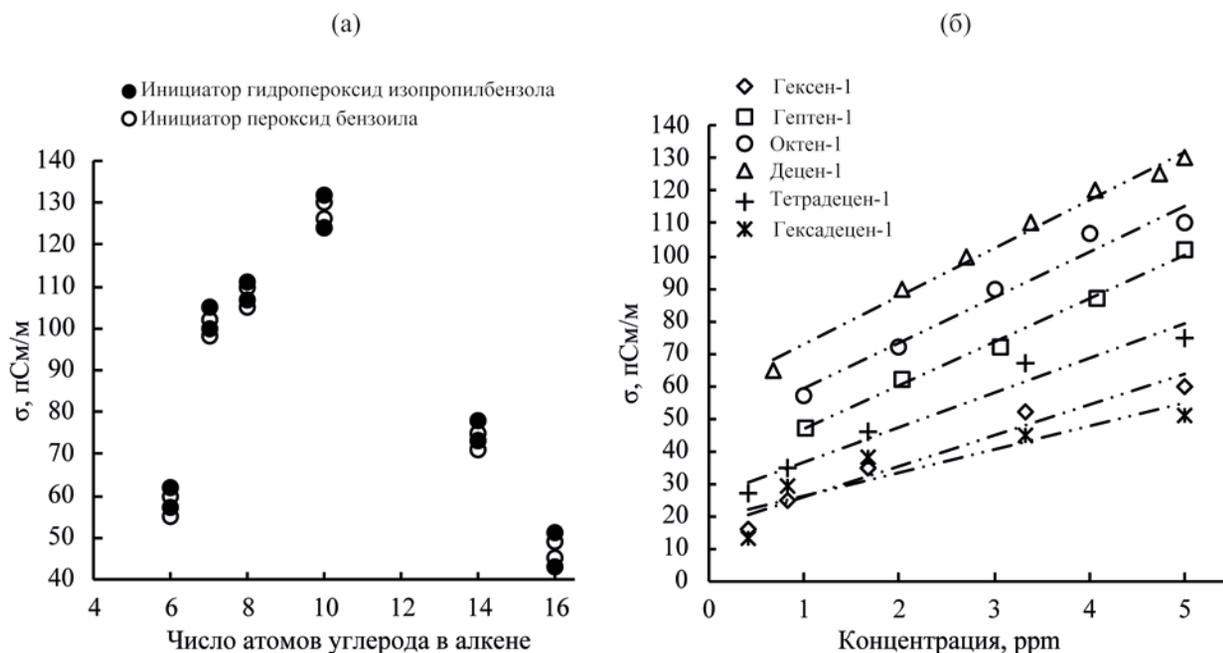


Рис. 3. Зависимость антистатических свойств полиалкиленсульфона от числа атомов углерода в алкенах при концентрации 5 ppm (а) и от их концентрации (б).

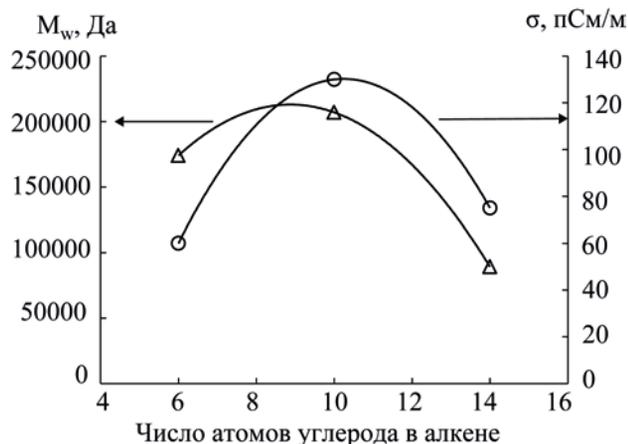


Рис. 4. Зависимость антистатических свойств полигексен-, полидецен- и политетрадеценсульфонов от их молекулярной массы: ○ – зависимость электропроводности полиалкиленсульфонов от числа атомов углерода в алкенах; Δ – зависимость молекулярной массы полиалкиленсульфонов от числа атомов углерода в алкенах. Правая ось ординат – электропроводность полиалкиленсульфонов, пСм/м; левая ось ординат – молекулярная масса полиалкиленсульфонов, Да.

крайние значения по молекулярной массе и электропроводности. В связи с чем для дальнейших исследований были избраны полигексен-, полидецен- и политетрадеценсульфон, среди которых максимальное значение по величине молекулярной массы наблюдается для полиалкиленсульфона на основе децена-1, что соответствует максимальному значению по величине удельной электропроводности для группы исследуемых полиалкиленсульфонов (рис. 4).

Чтобы объяснить поведение полиалкиленсульфонов с различной молекулярной массой требуется понимание механизма электропроводности подобного типа веществ. В первом приближении необходимо обеспечить равномерное распределение макромолекул в объеме топлива или индивидуального углеводорода и не допустить «отслаивания» фазы полиалкиленсульфонов. Для этого был проведен эксперимент по определению электропроводности топлива с добавкой полигексен-, полидецен- и политетрадеценсульфона в композиции с диспергирующим агентом полисукцинимидного типа. Следует отметить, что при введении в топливо применяемого диспергатора, содержащегося в

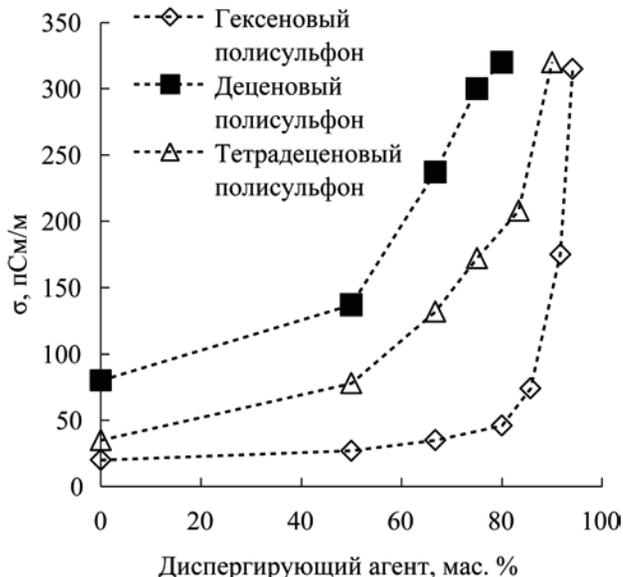


Рис. 5. Зависимость электропроводности топлива от содержания диспергирующего агента в композиции полиалкиленсульфон/диспергирующий агент.

композиции с полиалкиленсульфонами в количестве от 1 до 15 ppm, величина электропроводности изменялась незначительно и не превышала 25 пСм/м. На основании чего можно сделать вывод, что сам по себе диспергирующий агент не обладает выраженными антистатическими свойствами.

При содержании в композиции диспергирующего агента ≥ 80 мас. % был достигнут сопоставимый показатель удельной электропроводности топлива для всех полиалкиленсульфонов, независимый от исходного алкена, на уровне 320 ± 5 пСм/м (рис. 5), который был стабилен с течением времени, и его изменение составляло не более 2–3 пСм/м после 7 суток хранения.

Массовое соотношение диспергирующего компонента к полимеру, необходимое для достижения удельной электропроводности на уровне 320 ± 5 пСм/м, для полигексен-, полидецен- и политетрадеценсульфона составляет 16, 4 и 9 мг/мг соответственно. Как видно из полученных результатов, для полигексенсульфона необходимо в 1.7 и 4 раза больше диспергирующего агента по сравнению с политетрадеценсульфоном и полидеценсульфоном соответственно.

Таблица 3. Характеристики полученных полиалкиленсульфонов

Показатель	Полиалкиленсульфон на основе α -олефина		
	C_6H_{12}	$C_{10}H_{20}$	$C_{14}H_{28}$
Процент растворенного полиалкиленсульфонв в ароматическом растворителе (толуоле)	10	45	38
Степень полимеризации	1176	1015	421
Средняя молекулярная масса полисульфонов, Да	174022	206975	89222

Вероятнее всего такое поведение полиалкиленсульфонов может быть объяснено их разной растворимостью в топливе. Для этого был проведен эксперимент по определению растворимости полученных полиалкиленсульфонов в органическом растворителе – толуоле (табл. 3). По полученным данным видно, что полигексенсульфон имеет более низкую растворимость в органическом растворителе по сравнению с полидецен- и политетрадеценсульфоном. Данный факт может быть объяснен длиной углеводородного радикала α -олефина, входящего в состав полиалкиленсульфона. При увеличении длины цепи увеличивается сродство к растворителю, что приводит к улучшенной растворимости полимера.

Так же стоит отметить различие в уровнях электропроводности рассматриваемых полиалкилен-

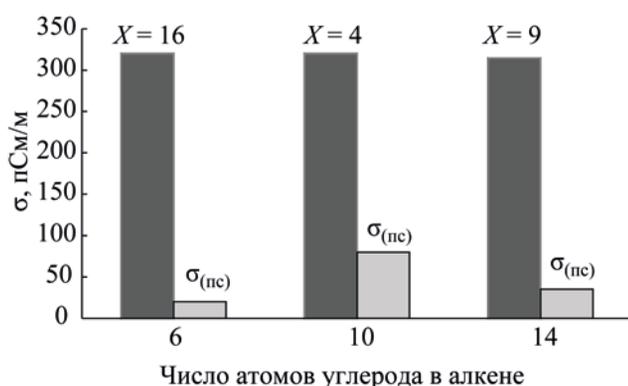


Рис. 6. Электропроводность дизельного топлива с добавкой композиции полиалкиленсульфон/диспергирующий агент: X – массовое соотношение диспергирующий агент/полиалкиленсульфон; $\sigma_{(пс)}$ – электропроводность 1 ppm полиалкиленсульфона в дизельном топливе Сорт F K5, пСм/м;

сульфонов в отсутствие диспергирующего агента. Полигексен- и полидеценсульфон характеризуются сопоставимой степенью полимеризации ($n = 1015$ и 1176) (табл. 3), что говорит о сопоставимом количестве мономерных звеньев в цепи полимеров. Принимая во внимание этот факт, можно сделать предположение, что данные полиалкиленсульфоны должны иметь сопоставимый уровень электропроводности, но полигексенсульфон ($\sigma_{(1 \text{ ppm пс})} = 20$ пСм/м) по сравнению с полидеценсульфоном ($\sigma_{(1 \text{ ppm пс})} = 80$ пСм/м) имеет показатель электропроводности в 4 раза ниже (рис. 6). В данном случае это может быть объяснено низкой растворимостью полигексенсульфона в топливе вследствие меньшего числа углеродных атомов в отдельном звене полимера. Полидецен- и политетрадеценсульфон, напротив, имеют близкую способность к растворению (табл. 3), но последний характеризуется низким показателем электропроводности (рис. 6). Различие в эффективности данных полиалкиленсульфонов в этом случае вероятно связано с меньшей степенью полимеризации политетрадеценсульфона ($n = 421$) (табл. 3) по сравнению с полидеценсульфоном.

Полученные результаты (рис. 6) показывают, что достижение сопоставимого уровня электропроводности топлива внутри группы исследуемых полиалкиленсульфонов в композиции с диспергирующим агентом можно объяснить межмолекулярным взаимодействием между функциональными группами рассматриваемых соединений, за счет которых достигается равномерное распределение полимера в топливе и его поддержание во взвешенном состоянии.

Таблица 4. Результаты исследования влияния полидеценсульфона на низкотемпературные свойства дизельного топлива

Образец/Показатель	Температура помутнения, °С	Предельная температура фильтруемости, °С
<i>Дизельное топливо Сорт F K5</i>		
Базовое топливо + пакет присадок*	-5	-20
Базовое топливо + пакет присадок* + 0.0005% полидеценсульфон	-5	-20
<i>Дизельное топливо Класс 1 K5</i>		
Базовое топливо + пакет присадок**	-16	-29
Базовое топливо + пакет присадок** + 0.0005% полидеценсульфон	-16	-30

* Введенный пакет присадок: 0.015% Комплексал-ЭКО «Д», 0.11% Keroflux 3827.

**Введенный пакет присадок: 0.03% Комплексал-ЭКО «Д» 0.06% Keroflux 3827, 0.005% Nitrocet 50.

Таблица 5. Определение седиментационной устойчивости топливных композиций при отрицательных температурах с добавкой деценового полиалкиленсульфона

Присадки	Температура помутнения, °С				Предельная температура фильтруемости, °С			
	в образце до испытаний	после испытаний			в образце до испытаний	после испытаний		
		нижняя часть топлива (20%)	верхняя часть топлива (20%)	разность температур по сравнению с исходным образцом		нижняя часть топлива (20%)	верхняя часть топлива (20%)	разность температур по сравнению с исходным образцом
<i>Дизельное топливо Сорт F K5</i>								
Пакет присадок* + 0.0005% полидеценсульфон	-5	—	-5	1; 0	-20	-18	-21	2; 1
<i>Дизельное топливо Класс 1 K5</i>								
Пакет присадок** + 0.0005% полидеценсульфон	-16	-17	-17	1; 1	-30	-30	-30	0; 0
Норма СТО 11605031-041-2010				не более 2; 2				не более 2; 2

* Введенный пакет присадок 0.015% Комплексал-ЭКО «Д», 0.11% Keroflux 3827.

**Введенный пакет присадок 0.03% Комплексал-ЭКО «Д» 0.06% Keroflux 3827, 0.005% Nitrocet 50.

Исследование топливных композиций с добавкой полидеценсульфона

Поскольку полученный нами полидеценсульфон рассматривается как компонент беззольной антистатической присадки, то дальнейшим этапом исследования была оценка зависимости низкотемпературных свойств дизельных топлив от количества полиалкенсульфонов. В данной работе для исследования топливных композиций использовали только полидеценсульфон как монокомпонент.

По причине того, что присадки, вовлекаемые в дизельное топливо, могут проявлять антагонизм, были проведены испытания образцов топлив, содержащих пакет присадок, применяемых при производстве товарных дизельных топлив, и полидеценсульфона (табл. 4).

Из полученных данных видно, что вовлечение полидеценсульфона в дизельные топлива не оказывает влияния на температуру помутнения и предельную температуру фильтруемости. Данный факт подтверждает отсутствие антагонизма между полиалкиленсульфоном и пакетом присадок.

Исследование образцов дизельного топлива также включало в себя оценку седиментационной устойчивости топлив при холодном хранении (табл. 5).

Как видно из результатов испытаний, приведенных в табл. 5, ДТ, содержащие в своем составе полидеценсульфон, стабильны при холодном хранении.

Кроме определения низкотемпературных свойств для образца дизельного топлива Сорта F K5, содержащего пакет присадок и 0.0005% полидеценсульфона, было определено значение удельной электропроводности, которое составило 250 пСм/м. Для полидеценсульфона значение электропроводности отличается от ранее определенного для образца топлива с добавкой этого полимера в той же концентрации (130 пСм/м). Данный факт может говорить о синергетическом эффекте взаимодействия между полиалкиленсульфоном компонентами депрессорно-диспергирующей присадки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования было установлено, что при введении в топливо полиалкиленсульфо-

нов с различной молекулярной массой в композиции с диспергирующим компонентом достигается сопоставимый уровень удельной электропроводности внутри группы исследуемых полиалкиленсульфонов. Такое поведение полиалкиленсульфонов в композиции с диспергирующим агентом может быть объяснено межмолекулярным взаимодействием между функциональными группами рассматриваемых соединений, за счет которых достигается равномерное распределение полимера в топливе и его поддержание во взвешенном состоянии при хранении.

В результате исследования было установлено, что имеется зависимость антистатических свойств полиалкиленсульфонов внутри гомологического ряда алкенов C_6-C_{16} , с максимумом, соответствующему полидеценсульфону.

На основе экспериментов по седиментационной устойчивости топлива при холодном хранении установлено, что полидеценсульфон в количестве 5 ppm совместим с пакетом присадок и не оказывает антагонистического действия.

Установлен факт увеличения величины антистатического действия полидеценсульфона с 130 до 250 пСм/м при его введении в топливо совместно с пакетом присадок. Таким образом, для дальнейшего повышения эффективности действия полидеценсульфона, избранного в данной работе в качестве компонента беззольной антистатической присадки, требуется поиск синергистов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Репина Ольга Владимировна, аспирант, с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9269-1213>

Таразанов Сергей Вячеславович, к.х.н., нач. отдела, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1344-7613>

Никульшин Павел Анатольевич, д.х.н., зам. ген. директора по науке, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3243-7835>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Крылов И.Ф., Соколова Г.И., Власов Н.Ф., Глушенков М.Ю.* О механизме электропроводности углеводородных растворов антистатических присадок // *Химия и технология топлив и масел.* 1991. № 9. С. 26–33.
2. *Klinkenberg A., Van der Minne J.L.* Electrostatistics in the petroleum industry. Elsevier publishing: Amsterdam, London, New York, 1958. P. 210.
3. ТУ 38.101538-75.
4. ТУ 38.101740-78.
5. ТУ 38.5901160-88.
6. ТУ 0257-024-0015194-2001.
7. *Van der Minne J.L., Hermanie P. H.J.* Anti-static hydrocarbon fuel and additive therefor // Patent USA № 3397971. Оpubл. англ. 23.11.1970.
8. World Wide Fuel Charter [Text]. 2019. P. 97
9. *Cyrus Pershing H., Jr.* Compositions of olefin-sulfur dioxide copolymers and polyamines as antistatic additives for hydrocarbon fuels // Patent USA № 3917466. Оpubл. англ. 04.11.1975.
10. <https://www.basf.com/ru/ru.html>
11. <https://innospec.com/>
12. <http://www.chimec.com/>
13. *Florjanczyk Z.* On the reactivity of sulfur dioxide in chain polymerization reactions // *Prog. Polym. Sci.* 1991. V. 16. P. 509–560.