

**ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНОЭФИРНЫХ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК  
ДЛЯ ПЕЧНЫХ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

**Мурзаев Рустам Камирович**

*соискатель,  
Ташкентский химико-технологический институт (ТХТИ),  
Республика Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: [hartum83@mail.ru](mailto:hartum83@mail.ru)*

**Вафаев Ойбек Шукурлаевич**

*д-р философии (PhD), ст. науч. сотр.,  
ООО «Ташкентский научно-исследовательский институт  
химической технологии» (ТНИИХТ),  
Республика Узбекистан, п/о Ибрат  
E-mail: [vafaev.oybek@mail.ru](mailto:vafaev.oybek@mail.ru)*

**Абдумавлянова Мамура Косимовна**

*канд. хим. наук, доц., ТХТИ,  
Республика Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: [mamura@mail.ru](mailto:mamura@mail.ru)*

**Содикова Мунира Рустамбековна**

*д-р философии (PhD), ТХТИ,  
Республика Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: [munsod@mail.ru](mailto:munsod@mail.ru)*

**OBTAINING ETHERIC DEPRESSOR ADDITIVES FOR OVEN FUELS BASED  
ON SECONDARY POLYETHYLENE TEREPHTHALATE**

**Rustam Murzaev**

*Applicant  
of the Chemical Technology Institute,  
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

**Vafaev Oybek**

*Doctor of Philosophy (PhD), Senior Research Associate,  
LLC Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,  
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

**Mamura Abdumavlyanova**

*Cand. chem. sci., associate professor,  
Tashkent Chemical Technology Institute,  
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

**Munira Sodikova**

*Doctor of Philosophy (PhD),  
Tashkent Chemical Technology Institute,  
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

**АННОТАЦИЯ**

В работе приведены результаты исследования по получению депрессорных присадок на основе гидроксилсодержащих олигомеров из вторичного полиэтилентерефталата и высших жирных кислот. Исследованы ИК-спектры гидроксилсодержащих олигомеров из вторичного полиэтилентерефталата и депрессорные присадки на их основе. Исследованы синтезированные депрессорные присадки на определение их совместимости, т.е. растворимости в топливе в зависимости от факторов, влияющих на полноту и динамику совместимости. Проведены испытания по определению влияния полученных присадок на низкотемпературные свойства печных топлив.

**ABSTRACT**

The paper presents the results of a study on the production of depressive additives based on hydroxyl-containing oligomers from secondary polyethylene terephthalate and higher fatty acids. The IR spectra of hydroxyl-containing oligomers from secondary polyethylene terephthalate and depressive additives based on them have been investigated. The synthesized depressant additives were studied to determine their compatibility, i.e. solubility depending on factors affecting the completeness and dynamics of compatibility. Tests were carried out to determine the positive additives for the low-temperature properties of furnace fuels.

**Ключевые слова:** депрессорная присадка, гидроксилсодержащие олигомеры, вторичный полиэтилентерефталат, жирные кислоты, совместимость, растворимость, низкотемпературные свойства, печное топливо.

**Keywords:** depressant hydroxyl-containing oligomers, recycled polyethylene terephthalate, fatty acids, compatibility, solubility, low-temperature properties, heating oil.

**Введение.** Переработка отходов ПЭТФ представляет собой один из наиболее реализованных примеров рециклинга полимеров. Стабильность поступления, свободная доступность и большой объем (второе место после полиэтилена) отходов ПЭТФ делают его вторичную переработку вполне рентабельной.

Утилизации полимерных материалов посвящено множество научных исследований и разработок. Сведения о всех существующих методах рециклинга полимеров достаточно подробно рассмотрены в монографиях и учебных пособиях, опубликованных в последние годы [1-4].

Среди различных типов полимеров полиэфиры наиболее просты в химической переработке, потому что эфирные мостики полимерных цепей легко вступают в реакцию с различными нуклеофильными реагентами, давая высокий выход полезных продуктов. Химическая переработка может выражаться в полной деполимеризации до мономеров или, в частности, — до олигомеров.

К наиболее ранним публикациям, в которых сообщается о депрессорных свойствах сложных эфиров, в частности растительных масел, являющихся триглицеридами жирных кислот, относятся работы [5,6]. В [7] предлагается присадка, улучшающая текучесть дистиллятных топлив (200-340<sup>0</sup>С), представляющая сложный эфир полиоксипропиленгликоля с молекулярной массой 200–2000 и алкильными радикалами С10-30. Рекомендуемая концентрация присадки 0,0001–0,5 %масс. При использовании в качестве жирных кислот бегеновой и стеариновой или их смеси и при расходе дибегената (или дистеарата) 0,01 % предельная температура фильтруемости топлива снижается на 2–5 °С. Для повышения текучести топлив рекомендуется также сложный эфир многоосновного спирта и бегеновой кислоты. В качестве многоосновного спирта используют триметилпропан, триметилэтан или пентаэритрит. Источником бегеновой кислоты являются рапсовое масло или гидрированный говяжий жир [8].

В средних дистиллятах возможно использование полисахаридов с молекулярной массой 12000–15000, получаемых взаимодействием хлорангидридов алифатических кислот С12-18 с декстрином. Присадки снижают температуру застывания топлив и улучшают их текучесть [9].

В [10, 11] в качестве конденсационной депрессорной присадки предлагается продукт, в котором для получения депрессора для среднедистиллятного топлива используется полифункциональная кислота (например, яблочная) и моноалифатические спирты С10-30.

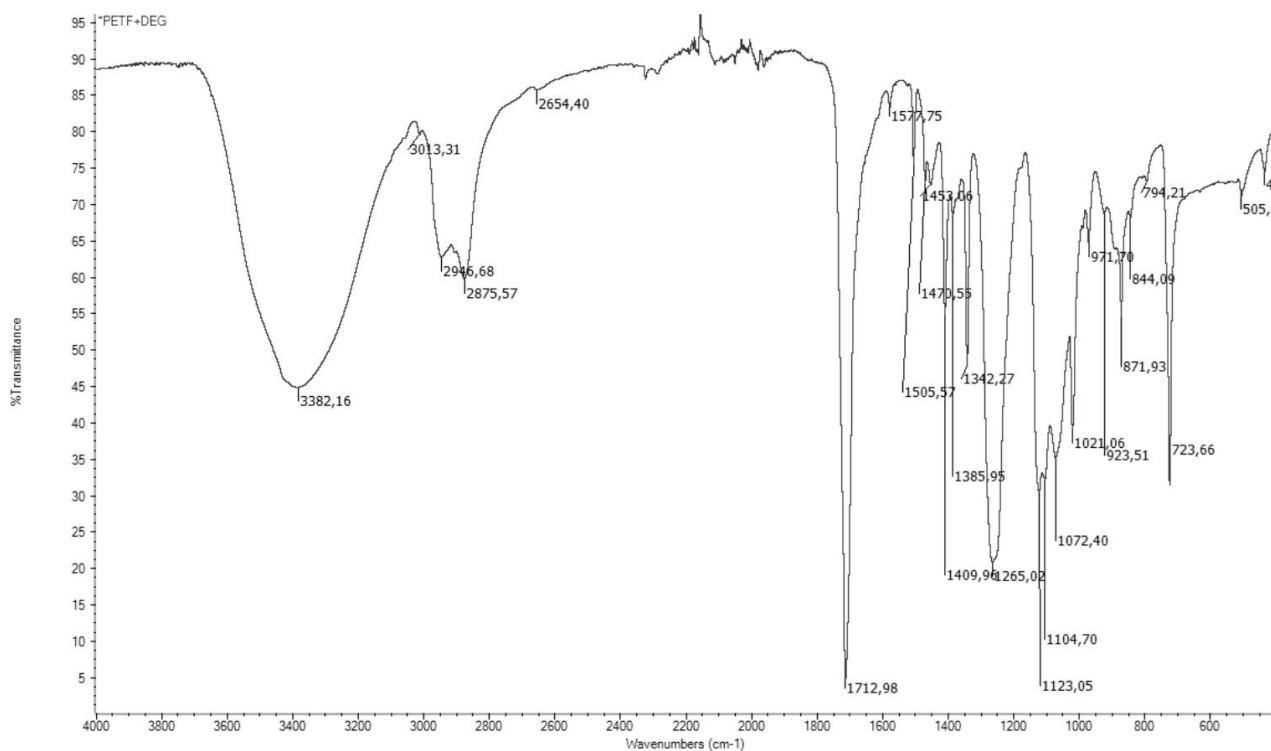
Проведенные исследования [12] показывают, что эффективность присадки в значительной мере зависит от углеводородного состава топлива и не ухудшает его качественные показатели. Учитывая депрессорную эффективность, разработанная присадка, при рациональном подборе углеводородного состава летнего сорта дизельного топлива, вполне может быть использована для улучшения его низкотемпературных свойств при эксплуатации автомобильной техники в зимний период.

В [13] исследованиях показана возможность улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив при помощи депрессоров в сочетании с низкозастывающим топливом для реактивных двигателей.

Поликонденсационные присадки, несомненно, заслуживают внимания и требуют дальнейших исследований по их синтезу и исследованию для улучшения низкотемпературных свойств нефтепродуктов.

**Экспериментальная часть.** Проведены исследования по получению депрессорных присадок на основе гидроксилсодержащих олигомеров из вторичного полиэтилентерефталата и высших жирных кислот.

Нами, в ранее проведенных исследованиях, было показано [14] получение гидроксилсодержащих олигомеров и, что при деструкции вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в присутствии диэтиленгликоля (ДЭГ) происходит образование гидроксилсодержащих олигомерных продуктов. В зависимости от условий процесса можно варьировать свойствами конечных продуктов и получать гидроксилсодержащие полиэфиры с заданными свойствами.



**Рисунок 1.** ИК-спектр гидроксилсодержащих олигомеров на основе вторичного ПЭТФ и диэтиленгликоля (1:1)

На ИК -спектре поглощения наблюдается ряд пиков в области  $400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ . В области  $3100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  видна широкая полоса с максимумом  $3422\text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний гидроксильных групп, участвующих в межмолекулярных водородных связях с образованием полиассоциатов; частоты в виде плеча и перегиба соответствуют валентным колебаниям гидроксильных групп с внутримолекулярными водородными связями; прогиб при  $3078\text{ см}^{-1}$  - валентное колебание метильной группы паразамещенного бензольного кольца; частоты в области  $2955$  и  $2888\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям связи  $\text{--CH}_2$  метиленовых групп;  $1750\text{--}2000\text{ см}^{-1}$  - обратные колебания паразамещенного ароматического кольца; интенсивная частота при  $1722\text{ см}^{-1}$  - валентные колебания карбонильной группы;  $1687$ ,  $1661$ ,  $1647\text{ см}^{-1}$  характерны валентным колебаниям карбонильных групп, участвующих в водородных связях, а частоты при  $1624$ ,  $1587$ ,  $1508$ ,  $1456\text{ см}^{-1}$  - плоскостные валентные колебания скелета  $\text{C}=\text{C}$  ароматического кольца. Перегиб при  $1444\text{ см}^{-1}$  относится к метиленовым группам, а частоты, обнаруженные при  $1412$ ,  $1376$ ,  $1362$ ,  $1346$  и  $1276\text{ см}^{-1}$  характерны колебаниям связанных групп  $\text{C-O-H}$ ;  $1661$  и  $1020\text{ см}^{-1}$  - деформационные колебания связи  $\text{O-H}$  спиртовых групп;  $1111$ ,  $1078\text{ см}^{-1}$  - плоские деформационные

колебания связи  $\text{C-H}$  ароматического кольца и довольно сильная полоса при  $883\text{ см}^{-1}$  характеризует деформационные колебания связи  $\text{C-H}$  замещенного ароматического кольца.

ИК-спектр депрессорных присадок на основе вторичного ПЭТФ, ДЭГ и стеариновой кислоты (СК) (1:4:2). В ИК-спектре (рисунок 2) поглощения данной депрессорной присадки имеются все частоты, характерные для олигомеров на основе вторичного ПЭТФ и ДЭГ, и обнаружен ряд образовавшихся частотных колебаний, характерных для нового вида соединения (ПЭТФ, ДЭГ и СК) благодаря наличию дополнительных групп карбоновой кислоты. Следует отметить различие по форме и количеству перегибов высокочастотной области спектра  $3100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ . Здесь дополнительно проявляются два новых перегиба при  $3191$ ,  $3266\text{ см}^{-1}$  и минимум полосы с частотой  $3289\text{ см}^{-1}$ . Полосы в области  $2500\text{--}2860\text{ см}^{-1}$ , где проявляются хелатные циклы с участком гидроксильной группы, также претерпевают изменения благодаря образованию межмолекулярных водородных связей за счет жирных кислот и других групп, присутствующих в СК. В области  $1600\text{--}2000\text{ см}^{-1}$  дополнительно проявляются семь частот при  $1612$ ,  $1634$ ,  $1666$ ,  $1676$ ,  $1705$ ,  $1780$ ,  $1795\text{ см}^{-1}$ , относящихся к колебаниям ароматического кольца фенолов, карбонильных групп жирных кислот.

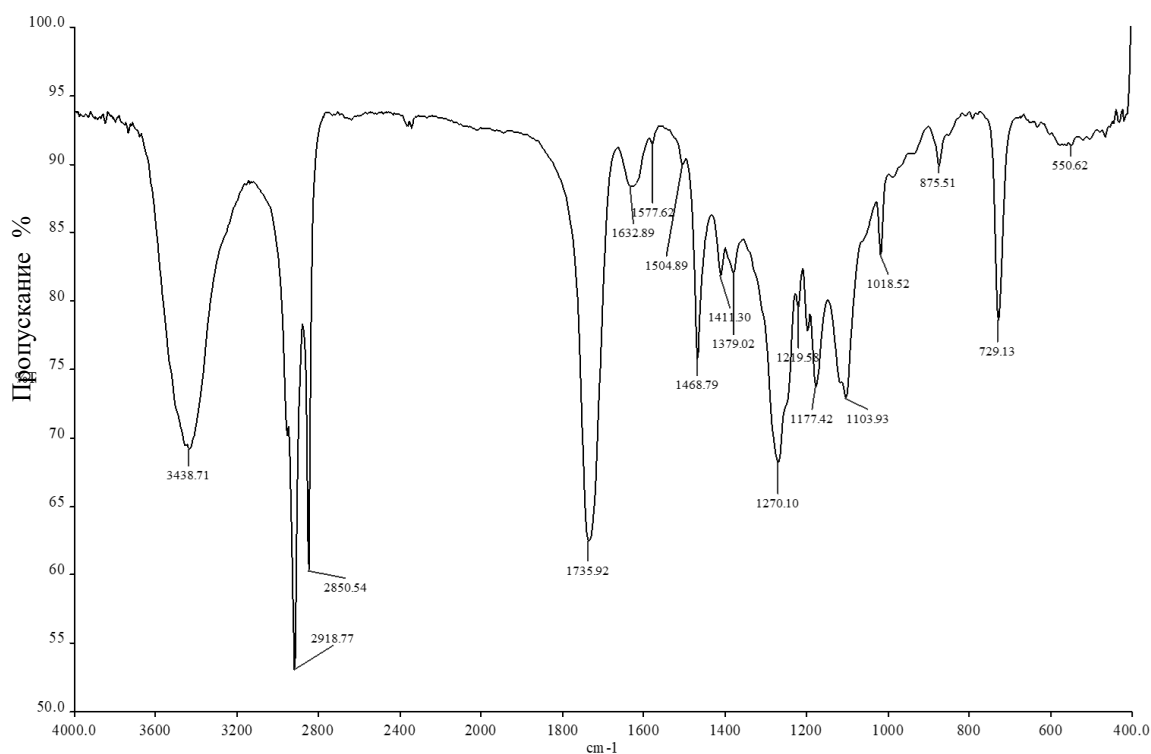


Рисунок 2. ИК-спектр депрессорных присадок на основе вторичного ПЭТФ, ДЭГ и СК

**Испытания совместимости и эффективности полученных депрессорных присадок**

Первичным этапом исследования синтезированных депрессорных присадок явилось определение их совместимости, т.е. растворимости в топливе в зависимости от факторов, влияющих на полноту и динамику совместимости. Для этого были взяты 4 образца отечественного печного топлива различных партий выработки.

Растворимость присадок (% масс.) определялась в подогретых до 140-160°C образцах топлива. Для определения фактически растворившегося количества присадок после 2 часового отстаивания раствора

при комнатной температуре осадок отфильтровывался, сушился и взвешивался.

Как видно из рисунка 3 наибольшей совместимостью с топливом обладают депрессорные присадки DP1, и DP2. Так, DP1 и DP2 полностью растворились в топливе при 40 и 60 °С, растворимость DP3 и DP4 составила 97 и 99% при 100°C.

После охлаждения исследуемых образцов дизельных топлив с присадками до 10°C и отстаивания их в течение суток, часть присадок DP3 и DP4 выпала в осадок в количестве 1-3%. Эти образцы топлив были отфильтрованы для дальнейших испытаний.

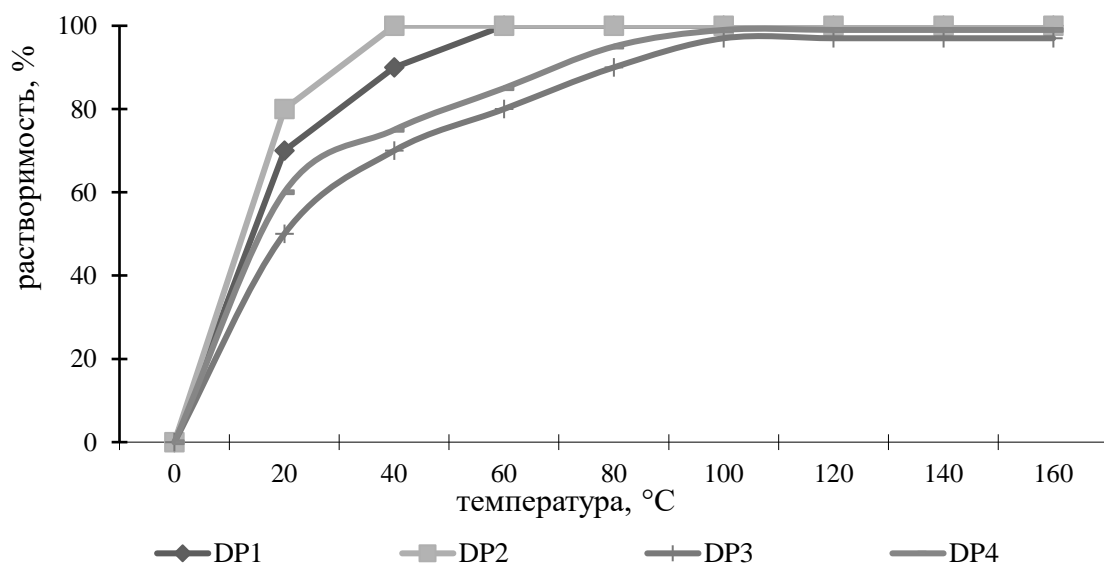


Рисунок 3. Зависимость растворимости депрессорных присадок от температуры печного топлива

Далее нами были проведены испытания по определению влияния полученных присадок на низкотемпературные свойства печных топлив.

Результаты испытаний депрессорной эффективности присадок в различных образцах топлива приведены в таблице 1.

Таблица 1.

#### Депрессорное влияние присадок DP1-DP4 на температуру застывания (Тз) образцов топлива

Присадка	Образец топлива	Температура застывания Тз, °С							
		концентрация присадок, %							
		0	0,05	0,1	0,2	0,25	0,3	0,4	0,5
DP1	1	12	-10	-15	-14	-14	-14	-14	-14
	2	14	-8	-12	-10	-10	-10	-10	-10
	3	16	-17	-21	-17	-16	-16	-16	-16
	4	7	-8	-9	-7	-7	-7	-7	-7
DP2	1	12	-10	-12	-11	-11	-11	-11	-11
DP3	2	14	-9	-10	-10	-10	-10	-10	-10
	3	16	-11	-12	-12	-12	-12	-12	-12
	4	7	-7	-9	-9	-9	-9	-9	-9
DP4	1	12	-12	-12	-14	-12	-12	-12	-12
	2	14	-14	-16	-14	-14	-14	-14	-14
	3	16	-16	-17	-17	-16	-16	-16	-16
	4	7	-7	-8	-7	-7	-7	-7	-7

Как видно из таблицы 1, наибольший эффект на снижение Тз образцов топлива оказывают присадки DP1. Так, при введении DP1 в концентрации 0,05% максимальная депрессия в 1 образце топлива составляет 33°С и достигает 37°С при ее увеличении до 0,1%.

Таким образом, проведенные исследования показали, что депрессорная эффективность синтезированной присадки позволяет улучшить низкотемпературные свойства печного топлива и обеспечить

использование топлива при значительно низких температурах воздуха. Использование депрессорной присадки позволяет обеспечить значительную экономию финансовых затрат. Полученные результаты исследований вполне позволяют рекомендовать синтезированную депрессорную присадку для улучшения низкотемпературных свойств печного топлива и вполне удовлетворяют климатическим условиям нашей республики в зимний период.

#### Список литературы:

1. Шайерс Дж. Рециклинг пластмасс: наука, технологии, практика. /Пер. с англ. — СПб.: Научные основы и технологии, 2012. — 640 стр.
2. Ф. Ла Мантия (ред.); пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. Вторичная переработка пластмасс / – СПб.: Профессия, 2007. – 400 стр.
3. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Процессы переработки сырья и рациональное использование природных ресурсов: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 160 с.
4. А.С. Клинков, П.С. Беляев, В.К. Скуратов, М.В. Соколов, В.Г. Однолько. Утилизация и вторичная переработка тары и упаковки из полимерных материалов: учебное пособие / – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2010. – 100 экз. – 100 с.
5. Наметкин С.С. Химия нефти. – М.: АН СССР, 1955. – 746 с.
6. Khana Mohan Lal. Studies on pour point depressants for lubricating oils//Indian J. Technol/ - 1963. – V. 1, № 12. – P. 466 – 470.
7. Task R.D., Levtas Kenneth, Brazier John Richardson Tindall. Заявка 2096168 (Англия), МКИ С 10L 1/10. Glycol ester flow improver additive for distillate fuels/ - № 8208652. Заявл. 24.03.82; опубл. 13.10.82.
8. Нагаи Кэн, Исидзака Кодзи, ямадзаки Синго. Заявка 57-170992 (Япония), МКИ С 10 L 1/18. Способ повышения текучести топлива - № 56-55023. Заявл. 14.01.81; опубл. 21.10.82.
9. Naga H.N., Abou El, Azim W.M. Abd El, Mahmoud M. Some substituted polysaccharides as low temperature middle distillate additives//J. Chem. Technol. – 1984. – V. 34, № 5. – P. 209 – 217.
10. Naak Karel, Hoff Siebe, Ockers Guhardus, Buitelaar Arnold Anthonie, Van de Kraats Eduard Johan. Пат. 1525804 (Англия). НКИ C5G. Middle distillate fuel compositions/ - № 10696/76. Заявл. 17.03.76; опубл. 20.09.78.
11. Ватанабэ Йосихидэ, Нодзава Масанори. Заявка 61-2793 (Япония), МКИ С 10L 1/22, С 10L 1/18. Присадка, улучшающая текучесть котельного топлива/ - № 59-122238. Заявл. 14.06.84; опубл. 8.01.86.

12. Вафаев О.Ш. [и др.]. Влияния депрессорной присадки на качественные показатели дизельного топлива // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2018. № 9 (54). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/6357> (дата обращения: 04.10.2021).
13. Вафаев О.Ш., Таджиходжаев З.А., Джалилов А.Т. Влияние добавок на низкотемпературные свойства дизельного топлива // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2019. № 6 (63). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/7529> (дата обращения: 04.10.2021).
14. Мурзаев Р.К., Вафаев О.Ш., [и др.]. Исследование синтеза гидроксилсодержащих олигомеров из вторичного полиэтилентерефталата // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2021. 8(89). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/12182> (дата обращения: 03.10.2021).