

УДК 662.758.2

DOI: 10.17223/24135542/2/5

**Г.А. Шевченко, Н.И. Кривцова**

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
(г. Томск, Россия)*

## **Влияние сернистых соединений на смазывающую способность дизельных топлив**

*Приведен обзор результатов изучения влияния сераорганических соединений дизельных топлив на их смазывающую способность. Многими исследователями установлена положительная связь между содержанием общей серы и противознносными свойствами топлив. Для меркаптанов, органических сульфидов и дисульфидов установлено отрицательное влияние на смазывающую способность дизельных топлив. Малоизученным остается влияние бензотиофена, дигензотиофена и их метильных производных.*

**Ключевые слова:** смазывающая способность; дизельные топлива; сераорганические соединения; сера; сульфиды; меркаптаны; тиофен.

Совокупность свойств топлива, которые влияют на износ трущихся пар, работающих в среде данного топлива, называют смазывающей способностью [1. С. 17]. Согласно определению зарубежных коллег, «смазывающая способность – это количественная характеристика способности топлива влиять на трение и износ двух двигающихся относительно друг друга поверхностей под влиянием приложенной нагрузки» [2. С. 157]. Из двух дизельных топлив с одинаковой вязкостью наибольшей смазывающей способностью обладает топливо, вызывающее меньшее трение и износ контактирующих поверхностей [3. С. 53]. В дизельных двигателях топливо выполняет роль смазочного материала для плунжерных насосов, запорных игл, штифтов и других малодоступных деталей топливоподающей и регулирующей аппаратуры, что позволяет избежать сооружения дополнительной масляной системы.

Смазывающая способность в значительной степени определяется составом топлива и не является однозначной функцией вязкости. Интенсивность трения и износа деталей также зависит от конструктивных и эксплуатационных особенностей топливной системы, прилагаемого механического усилия, точек соприкосновения трущихся поверхностей и свойств материала, из которого они сделаны [3. С. 53; 4. С. 21]. Изменение какого-либо из этих параметров может вызвать изменение интенсивности трения и износа контактирующих поверхностей.

Первые исследования по изучению смазывающей способности топлив были проведены на западе в 1960-х гг. в связи с быстрым износом деталей реактивных двигателей при использовании реактивного топлива, прошедшего гидроочистку [5. С. 18]. Исследования методом BOCLE (ball-on-

cylinder lubricity evaluator) показали, что восстановить смазывающие свойства топлив после гидроочистки можно добавлением органических соединений с длинной углеродной цепью и полярной группой, в частности димеров линолевой кислоты [5. С. 11; 6. С. 8]. Использование органических соединений с длинной углеродной цепью основывалось на исследованиях прошлых лет, согласно которым коэффициент статического трения линейно уменьшается при увеличении длины углеродной цепи для любого класса органических соединений [3. С. 53].

В 1990-х гг. использование дизельного топлива «Сити-Дизель 1» с содержанием серы 0,001% в Швеции привело к быстрому износу и выходу из строя роторных топливных насосов легковых автомобилей (рис. 1). Сильный износ на кулачках и роликах приводил к более широким зазорам и, как результат, отказу насоса [3. С. 53; 4. С. 21]. Сообщения о неисправностях двигателей грузовых автомобилей появились позже: для выхода из строя топливного насоса грузового автомобиля требовалась более длительная нагрузка [1. С. 18]. В то же время военные США докладывают, что замена дизельного топлива на топливо для турбореактивных двигателей также приводит к быстрому выходу из строя роторных топливных насосов в двигателях с воспламенением от сжатия [3. С. 53].

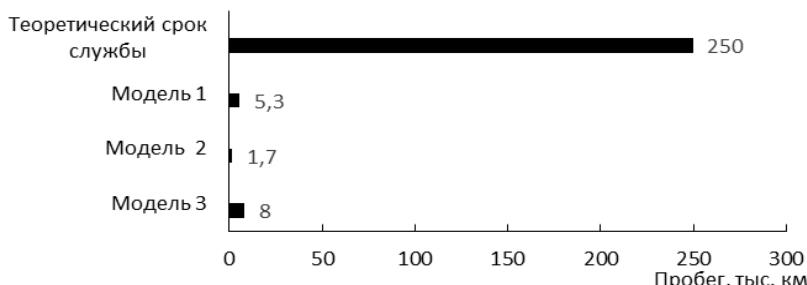


Рис. 1. Продолжительность работы двигателей при использовании шведского дизельного топлива класса 1 [4. С. 32]

Для решения проблемы быстрого износа топливных насосов нефтеперерабатывающие компании и производители топливных насосов проводят исследования смазывающей способности дизельных топлив. В частности, компания «Shell» проводит стендовые и дорожные испытания влияния маслосернистых топлив на долговечность топливной аппаратуры легковых и большегрузных автомобилей. Так, из десяти испытанных легковых автомобилей при использовании дизельных топлив с содержанием серы 0,001% недопустимые потери эффективности или катастрофические механические повреждения наблюдались при пробеге 3,2–12,8 тыс. км. При использовании топлива с содержанием серы 0,005% выход из строя топливной системы наблюдался при пробеге 4,8–30 тыс. км. Насосы, ранее работавшие на обычном топливе, выходили из строя при большем пробеге автомобиля. На рис. 1 показаны результаты испытаний шведского дизельного топлива

класса 1 на трех моделях дизельных двигателей. Аналогичные повреждения топливных насосов наблюдались и в Калифорнии при использовании топлив с содержанием серы 0,05% [4. С. 33].

Примерно в это же время происходит замена метода испытания смазывающей способности дизельных топлив BOCLE на метод HFFR (high frequency reciprocating rig), обладающий лучшей разрешающей способностью, и дальнейшее внедрение последнего в качестве стандарта для определения смазывающей способности дизельных топлив [3. С. 33].

«В России с проблемой смазывающей способности дизельных топлив столкнулись нефтеперерабатывающие заводы, поставляющие экологически чистое дизельное топливо на экспорт, так как данные топлива не отвечают требованиям Европейского стандарта EN 950 на смазывающие свойства дизельных топлив. В то же время на станциях техобслуживания участились случаи замены топливных насосов во время их гарантийного срока эксплуатации» [4. С. 33].

В России впервые с проблемой смазывающих свойств топлив столкнулись в 1970-х гг. Проблемы с износом сначала возникли у сверхзвуковой авиации. В условиях полета со скоростью 2–3 М топливо в баках испытывало аэродинамический разогрев до температуры 200, иногда 250°C [7. С. 32]. Чтобы повысить термостабильность, топливо подвергали глубокой гидрогенизации с целью удаления следов смол и гетероатомных соединений. Использование гидроочищенных топлив вызывало повышенный износ основных деталей топливных насосов (пара плунжер – беговая дорожка наклонной шайбы) [Там же].

Исследованию проблемы смазывающих свойств реактивных топлив посвящено много работ [8. С. 55–59; 9. С. 49–52; 10. С. 41–44; 11. С. 56–58; 12; 13. С. 43–46]. Было установлено, что ухудшение смазывающих свойств в процессе гидроочистки происходит в результате уменьшения концентрации гетероорганических соединений, содержащихся в нефти, изменения их строения [8. С. 57; 11. С. 58].

Результаты изучения влияния различных классов сероорганических соединений на смазывающую способность ракетных топлив с использованием модельных смесей топлив (на основе топлива ТС-1) представлены в работе [9. С. 51]. Было установлено, что добавление сульфидов в количестве 0,05–0,15% серы вызывает снижение износа, выше 0,15% – увеличение (рис. 2). Под влиянием тиофенов противоизносные свойства углеводородов существенно улучшаются; так, при содержании тиофеновой серы 0,15–0,25% износ металла уменьшался на 25–30% [Там же]. Установлено отрицательное влияние меркаптановой серы на смазывающую способность топлив [8. С. 55; 11. С. 58].

Смазывающая способность углеводородов ухудшается в ряду: бициклические ароматические углеводороды – моноциклические углеводороды – нафтины – парафины (рис. 3) [8. С. 35].

Значительного влияния вязкости на смазывающую способность реактивных топлив не выявлено: вязкость топлив в пределах 1,25–1,95 сст при

20°C существенного влияния на износ плунжеров топливных насосов не оказывает. При полном удалении из топлив отличающихся по вязкости и фракционному составу гетероорганических соединений получаются топлива, близкие по смазывающей способности [11. С. 58; 13. С. 47].

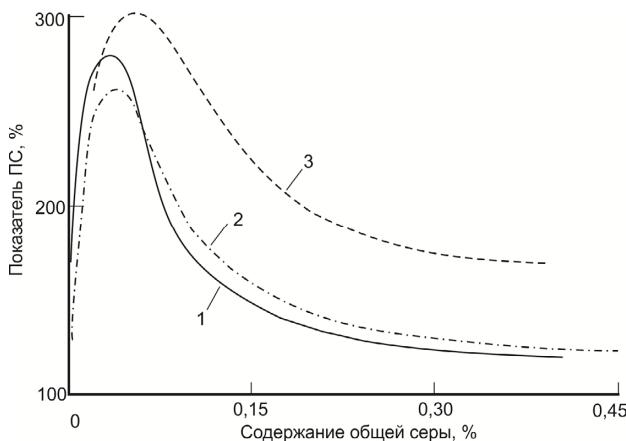


Рис. 2. Влияние глубины гидроочистки на противоизносные свойства топлив [8. С. 57]: 1 – фракция топлива ТС-1 арланской нефти; 2 – фракция топлива ТС-1 бондюжской нефти; 3 – фракция 120–270°C арланской нефти

В связи с отсутствием регламентирования смазывающей способности дизельных топлив до введения европейского стандарта EN 590 (в котором ограничение диаметра пятна износа не более 460 мкм было принято в 2000 г.) данной проблеме было посвящено небольшое количество работ [14; 15; 16. С. 38–41]. Работы 1970-х гг. посвящены влиянию вязкости, кислотности, наличия свободной воды в мелкодисперсном состоянии на смазывающие свойства дизельных топлив. При этом исследовались дизельные топлива с содержанием серы более 0,14 масс. %.

Было установлено, что положительное влияние вязкости топлива связано с большим содержанием гетероатомных соединений в более вязких топливах. При этом сама вязкость не является определяющей характеристикой смазывающей способности, так как в узлах трения топливной аппаратуры обычно отсутствуют условия для гидродинамической смазки и чаще имеет место граничное трение.

При увеличении кислотности до 1,5 мг КОН на 100 мл топлива происходило значительное улучшение противоизносных свойств топлива, дальнейшее увеличение кислотности незначительно увеличивало противоизносные свойства. Между содержанием воды в дизельном топливе и его противоизносными свойствами установлена линейная отрицательная связь.

В работе [16. С. 41] показано, что гетероатомные соединения способны образовывать защитную пленку на поверхности металла, которая препят-

ствует конденсации воды и тем самым ингибирует электролитическую коррозию металла.

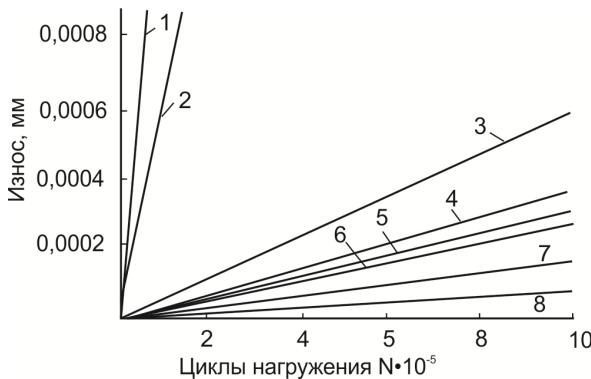


Рис. 3. Зависимость износа стали ШХ-15 от числа циклов нагружения

для компонентов реактивных топлив при трении качения [8. С. 35]:

- 1 – ундекан; 2 – Т-7; 3 – Т-1; 4 – нафтеновая фракция 196–261°C;
- 5 – нафтены + 10% моноциклических ароматических углеводородов (фр. 195–315°C);
- 6 – нафтены + 10% бициклических ароматических углеводородов (фр. 250–300°C);
- 7 – ароматические моноциклические углеводороды (фр. 195–315°C);
- 8 – ароматические бициклические углеводороды (фр. 250–315°C)

О.А. Баулин провел исследования влияния отдельных классов органических соединений на смазывающую способность дизельных топлив. Им установлено, что линейные алканы заметно улучшают смазывающую способность при концентрациях их более 1% об. (рис. 4) [17. С. 12].

Им также изучено влияние длины углеродной цепи алканов и алkenов нормального строения на смазывающую способность дизельного топлива (рис. 5) [17. С. 13].

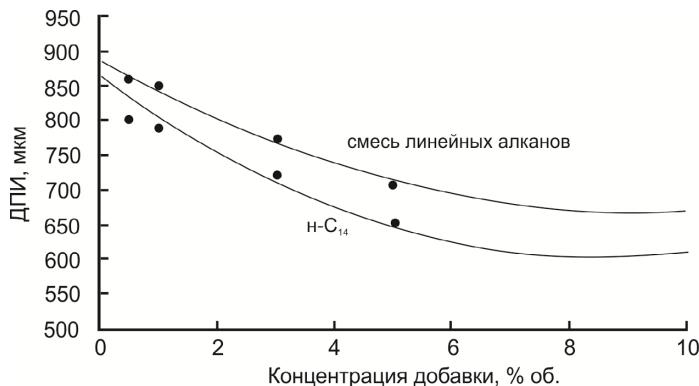


Рис. 4. Зависимость диаметра пятна износа топливных композиций от концентрации линейных алканов

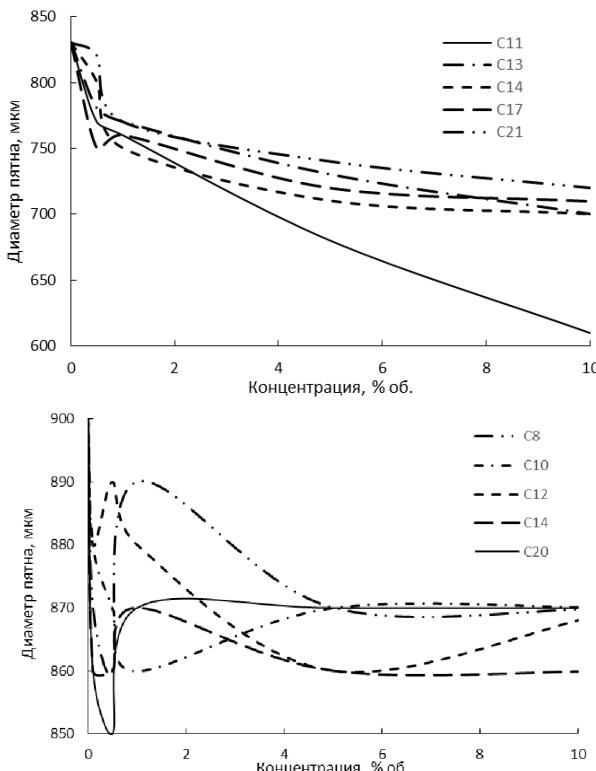


Рис. 5. Влияние длины цепи н-алканов (слева) и н-алкенов на диаметр пятна износа

Для алканов с увеличением длины цепи положительный эффект повышения смазывающей способности уменьшается. Введение алкенов не оказывает существенного влияния на смазывающую способность. Алканы изостроения имеют большие значения диаметра пятна износа (ДПИ). Ароматические углеводороды проявляют положительный эффект на противоизносные свойства дизельных топлив уже при небольших концентрациях. О.А. Баулиным также изучено влияние на противоизносные свойства ряда органических кислот, альдегидов, эфиров. Энантовая и олеиновая кислоты оказывают значительный положительный эффект. При их концентрации 0,5% диаметр пятна истирания уменьшается почти на треть. Остальные изученные кислоты (изомаслянная, валериановая, бензойная, смесь кислот С10-С16) оказывают слабый положительный эффект. При введении анисового альдегида в концентрации 5% об. происходит уменьшение ДПИ на 50%. Изомаслянный альдегид, бутиральдегид, диэтиловый эфир и 2-этилгексаналь приводят к незначительному увеличению ДПИ [17. С. 15–17].

М.В. Калининой исследована зависимость диаметра пятна износа от содержания общей серы для летних товарных дизельных топлив, полученных на различных нефтеперерабатывающих заводах, но имеющих близкие

физико-химические показатели и различное содержание серы (рис. 6). Для дизельных топлив с содержанием серы 0,05% и менее характерен диаметр пятна износа 485–455 мкм, для концентраций 0,1–0,2% диаметр пятна износа составляет 310–370 мкм.

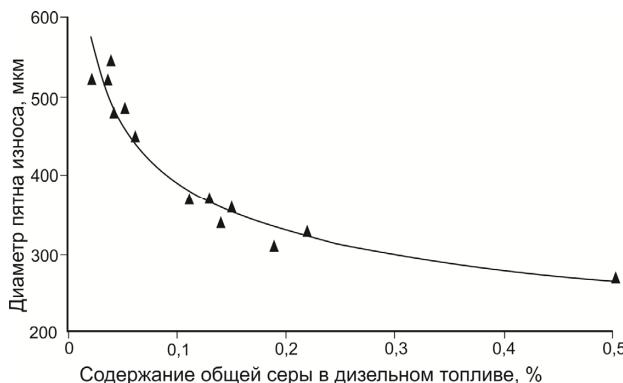


Рис. 6. Зависимость смазывающих свойств дизельных топлив от содержания общей серы [4. С. 67]

М.В. Калининой также проведены исследования по изучению влияния ароматических углеводородов, входящих в состав дизельных фракций. Степень положительного влияния ароматических углеводородов на противоизносные свойства топлив уменьшается в ряду полициклические – бициклические – моноциклические, что автор объясняет лучшей адсорбируемостью на поверхности металла полициклических и бициклических ароматических углеводородов [1. С. 22]. Также установлено, что с понижением 50- и 96%-ных точек перегонки топлив диаметр пятна износа заметно увеличивается. Износ металла в низкосернистых топливах с облегченным фракционным составом увеличивается в 3–4 раза по сравнению с летними дизельными топливами с содержанием серы 0,05%, что связано с отсутствием высококипящих полярных гетероатомных соединений, создающих хемосорбционные пленки, уменьшающие трение [4. С. 67].

Более детально влияние отдельных представителей классов сераорганических соединений изучено в работах [18. С. 170–176; 19. С. 457–461] В.С. Азевым, А.В. Середой и др. Исследования проводились с использованием модельных растворов испытуемых соединений в гидроочищенном топливе и цетане.

Все изученные органические сульфиды в концентрациях до 500 ppm заметно ухудшают противоизносные свойства цетана и малосернистого дизельного топлива (рис. 7). Износ металла был выше в случае растворов сульфидов в цетане. Изученные дисульфиды в указанном диапазоне концентраций в большей степени ухудшают противоизносные свойства, чем дидодецилмоносульфид. Влияние тиофена в изученной области концентраций на противоизносные свойства незначительно. Для всех изученных

зависимостей диаметра пятна износа от концентрации сульфидной серы в диапазоне концентраций 0–2 500 ppm присутствует максимум, после которого износ уменьшается с увеличением концентрации исследуемого соединения [18. С. 174; 19. С. 458].

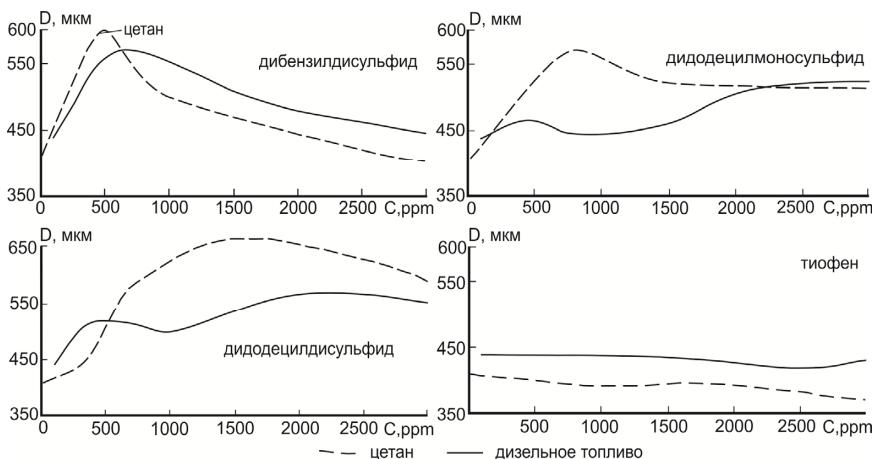


Рис. 7. Зависимость диаметра пятна износа от концентрации серосодержащих соединений в цетане и дизельном топливе  
[18. С. 173; 19. С. 461]

Влияние меркаптановой серы на противоизносные свойства цетана и образцов гидроочищенного дизельного топлива с остаточным содержанием серы 3 и 100 mg/kg было изучено для диапазона концентраций серы 0–250 mg/kg. В полученных зависимостях (рис. 8) для всех образцов установлено наличие максимума в области концентрации меркаптановой серы 100 ppm и минимум при концентрации около 150 ppm. Из всех изученных соединений меркаптаны в большей степени ухудшают противоизносные свойства дизельных топлив.

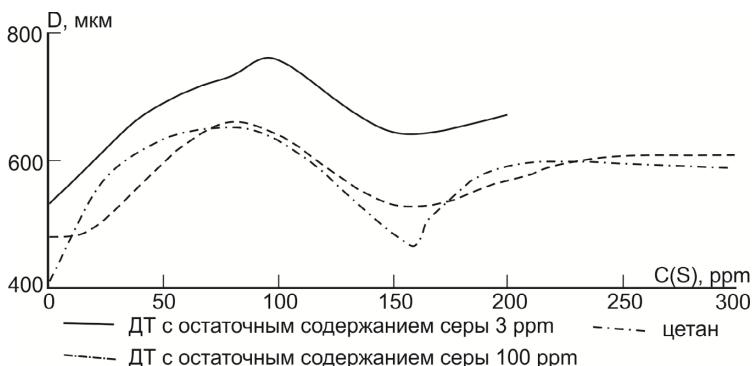


Рис. 8. Зависимость диаметра пятна износа от концентрации меркаптановой серы в гидроочищенном топливе с остаточным содержанием серы 3 и 100 mg/kg и цетане  
[18. С. 174; 19. С. 458]

В.С. Азевым и А.В. Середой также установлено отличие характеров полученных зависимостей для модельных смесей и промышленных топлив, что объясняется наличием в последних большого количества кислородсодержащих соединений, таких как жирные и нафтеновые кислоты, которые обладают высокими противоизносными свойствами.

Для установления механизма влияния соединений серы на смазывающую способность топлив были изучены рентгеновские фотоэлектронные спектры трибослоев, образующихся в области наибольшего и наименьшего износа. Было установлено, что трибослои в области максимального износа характеризуются меньшей толщиной и большим содержанием сульфатов, которые образуются при разложении исследуемых органических соединений. Образующиеся сульфаты разрушают структуру трибослоев, которые играют роль прокладки между трущимися деталями. Наибольшее количество сульфидов при этом образуется в случае меркаптанов [18. С. 176; 19. С. 461].

Согласно результатам хроматографических и хроматомассспектральных исследований, в гидроочищенных дизельных топливах сера находится преимущественно в виде тиофена, бензотиофена, дibenзотиофена и их различных метильных производных [20. С. 30–41; 21. С. 254–264; 22. Р. 97–102]. Для изучения влияния этих соединений на смазывающую способность топлив в работе [23. С. 279] к гидроочищенной прямогонной дизельной фракции с остаточным содержанием серы 2 ppm добавляли бензотиофен, 4,6-диметилдibenзотиофен в концентрации 1 000 ppm и дibenзотиофен в концентрациях 1 000 и 5 000 ppm. Исследование методом НFFR не показало изменений смазывающей способности полученных модифицированных дизельных фракций. Остается неизученным влияние этих соединений на смазывающую способность при более низких концентрациях.

В работе [24. С. 254–264] авторы исследуют зависимость смазывающей способности дизельных топлив от физико-химических характеристик топлива. Установлено, что для топлив с содержанием серы менее 200 mg/kg из 12 физико-химических показателей состава дизельного топлива (плотность, кинематическая вязкость, содержание азота, содержание серы, начальная точка кипения, конечная точка кипения, содержание линейных алканов, содержание циклоалканов, содержание моноароматических углеводородов, содержание диароматических углеводородов, содержание полиароматических углеводородов, содержание общей ароматики) статистически значимыми для регрессионной модели оказались три фактора – вязкость ( $v$ ), содержание азота ( $C_N$ ), содержание циклоалканов ( $C_P$ ):

$$WSD = 657,658 - 39,097 \cdot v - 0,361 \cdot C_N + 3,175 \cdot C_P,$$

где  $WSD$  – диаметр пятна истирания.

На поверхностях трущихся пар при контакте с топливом образуется полограничный слой, обладающий специфичными свойствами. Этот очень тонкий граничный слой – толщиной меньше 1 мкм – выполняет функции смазочной пленки. Он предотвращает непосредственный контакт поверхностей трения, при этом уменьшаются сила трения и износ трущихся деталей.

лей. Образование смазочной пленки связано с большой активностью поверхности металла. Атомы металла, расположенные на поверхности, имеют свободные связи, не компенсированные соседними атомами. Благодаря этому поверхность металла способна притягивать из топлива в первую очередь поверхностно-активные вещества. Вероятный механизм образования смазочной пленки ароматическими структурами показан на рис. 9. Ароматические структуры имеют делокализованные  $\pi$ -орбитали, которые могут взаимодействовать с электронами зоны проводимости металла [3. С. 55].

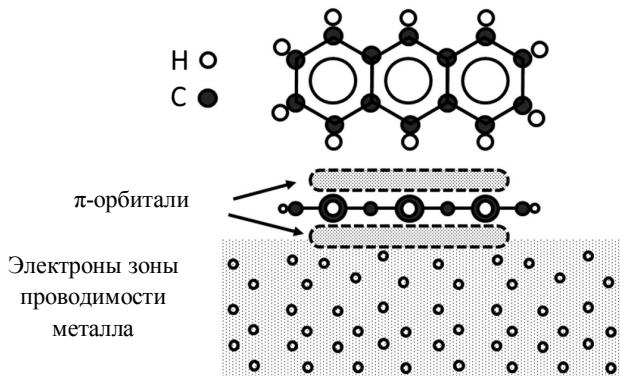


Рис. 9. Адсорбция антрацена на поверхности металла [3. С. 55]

В процессе трения образуются продукты окисления и вторичные структуры, связанные с деструкцией углеводородных соединений. Смазочные пленки являются не только результатом взаимодействия компонентов топлив и металлов, но и продуктами этих окислительных и деструктивных процессов, происходящих на поверхности трения. Характер их протекания и интенсивность определяются режимом трения, составом и активностью компонентов топлива [1. С. 32].

Недостаточно хорошо экспериментально изучена роль ароматических соединений серы в формировании противоизносных свойств дизельных топлив. Ряд исследователей предполагает отсутствие какого-либо влияния этих соединений на смазывающую способность. Учитывая вероятный механизм влияния ароматических соединений (рис. 9), можно ожидать также положительное влияние ароматических соединений серы на смазывающую способность. Также недостаточно хорошо изучен механизм образования трибослоев для меркаптанов, органических сульфидов и дисульфидов. Изучение этих механизмов способствует лучшему пониманию изменения противоизносных свойств дизельных топлив в процессах их переработки.

### *Литература*

1. Митусова Т.М., Полина Е.В., Калинина М.В. Современные дизельные топлива и присадки к ним. М. : Техника, 2002. 64 с.

2. Crown D., Sefcik L., Warfield C. Hockert Uniformlaws and regulations in the areas of legal metrology and engine fuel quality // National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg. MD, 2006.
3. Hsieh P.Y., Bruno T.J. A perspective on the origin of lubricity in petroleum distillate motor fuels // Fuel Processing Technology. 2015. Vol. 129. P. 52–60.
4. Калинина М.В. Улучшение смазывающих свойств дизельных топлив : дис. ... канд. техн. наук. М., 2001. 161 с.
5. Martel C.R., Petrarca J., Bradley R.P., McCoy J.R. Aircraft turbine engine fuel corrosion inhibitors and their effects on fuel properties, AFAPL-TR-74-20, Air Force Aero Propulsion Laboratory, Wright-Patterson AFB, OH. 1974. 34 р.
6. Grabel L. Lubricity properties of high temperature jet fuel, NAPTC-PE-112. Trenton, NJ : Naval Air Propulsion Test Center, 1977. 40 р.
7. Данилов А.М. Присадки к топливам как решение химмотологических проблем // Химия и технология топлив и масел. 2014. Т. 585, № 5. С. 31–34.
8. Рожков И.В., Энглин Б.А., Чуриков Е.С. Противоизносные свойства реактивных топлив // Химия и технология топлив и масел. 1971. № 5. С. 55–59.
9. Чертов Я.Б., Серегин Е.И., Карсанов Т.И. [и др.] Зависимость эксплуатационных свойств реактивных топлив от группового состава сернистых соединений, содержащихся в них // Химия и технология топлив и масел. 1976. № 1. С. 49–52.
10. Аксенов А.Ф., Чернова К.С., Спиркин В.Г. [и др.] Влияние химического состава реактивных топлив на их противоизносные свойства // Химия и технология топлив и масел. 1972. № 2. С. 41–44.
11. Бесполов И.Е., Коробов Б.Ф., Хайкин М.Д. [и др.] Пути улучшения противоизносных свойств топлив для реактивных двигателей // Химия и технология топлив и масел. 1971. № 10. С. 56–58.
12. Аксенов А.Ф. Трение и изнашивание металлов в углеводородных жидкостях. М. : Машиностроение, 1977. 152 с.
13. Энглин Б.А., Коробов Б.Ф., Сашевский В.В. [и др.] Зависимость противоизносных свойств ракетных топлив от содержания в них неуглеводородных соединений // Химия и технология топлив и масел. 1971. № 4. С. 43–46.
14. Гуреев А.А., Азев В.С., Камфер Г.М. Топливо для дизелей. Свойства и применение. М. : Химия, 1993. 336 с.
15. Гуреев А.А., Фукс И.Г., Лашхи В.Л. Химмотология : учебник. М. : Химия, 1986. 366 с.
16. Гуреев А.А., Александрова Л.А., Фатъянов А.Д. [и др.] Влияние смолистых веществ на защитные свойства дизельных топлив // Химия и технология топлив и масел. 1975. № 12. С. 38–41.
17. Баулин О.А. Смазывающая способность малосернистых дизельных топлив и методы ее повышения : автореф. дис. ... канд. техн. наук. Уфа, 2006. 24 с.
18. Azev V.S., Sereda A.V. Influence of sulfur compounds on antiwear properties of diesel fuel // Chemistry and Technology of fuels and oils. 2009. Vol. 45, № 3. P. 170–176.
19. Середа А.В., Наумкин А.В., Волков И.О., Азев В.С., Бакунин В.Н. Исследование влияния сернистых соединений на противоизносные свойства дизельных топлив с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Нефтехимия. 2007. Т. 47, № 6. С. 457–461.
20. Мусеев А.В., Кулкова С.Г., Петров В.В. Анализ сероорганической части дизельных топлив с помощью газовой хроматографии и хроматомасс-спектрометрии // Нефтепереработка и нефтехимия. 2014. № 4. С. 37–41.
21. Lin B.-H., Shen B.-X., Zhao J.-G. A study on the prediction model for the lubricity of hydrogenated ultra-low sulfur diesel fuel // Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2011. Vol. 33. P. 254–264.

22. Al-Zahrani I., Basheer C., Htun T. Application of liquid-phase microextraction for the determination of sulfur compounds in crude oil and diesel // Journal of Chromatography A. 2014. Vol. 1330. P. 97–102.
23. Matzke M., Litzow U., Jess A., Caprotti R. [et al.] Diesel Lubricity Requirements of Future Fuel Injection Equipment // SAE Int. J. Fuels Lubr. 2009. № 2 (1). P. 273–286.
24. Lin B.-H., Shen B.-X., Zhao J.-G. A Study on the Prediction Model for the Lubricity of Hydrogenated Ultra-low Sulfur Diesel Fuel // Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2010. Vol. 33, is. 3. P. 254–264.

**Авторский коллектив:**

**Шевченко Геннадий Александрович** – канд. геол.-минерал. наук, ассистент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Национального исследовательского Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: shevchenko\_gena@mail.ru.

**Кривцова Надежда Игоревна** – канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Национального исследовательского Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: shevchenko\_gena@mail.ru.

---

*Tomsk State University Journal of Chemistry, 2015, 2, 45-58. DOI: 10.17223/24135542/2/4*

---

**G.A. Shevchenko, N.I. Krivtsova**

*National Research Tomsk Polytechnic University*

### **Influence of the sulfur compounds on the lubricity of diesel fuels**

*In the article provides overview of the results of studying the effect of organosulfur compounds in diesel fuels on their lubricity. The first investigations of the lubricity fuels were held in the west in the 1960s due to the rapid wear jet engine parts using hydrotreated jet fuel. In Russia the first work about lubricity of diesel fuels were started in the 1970s. Many researchers had found a positive relationship between the content of total sulfur and anti-wear properties of diesel fuels. But the influence of this parameter (total sulfur content) is mediated by the presence of organic compounds of nitrogen and oxygen, whose presence causes the good lubricity of diesel fuels.*

*In the works of Azev V.S. and Sereda A.V. for mercaptans, organic sulfides and disulfides established negative effect on the lubricity of low-sulfur diesel fuels, and absence any effect for the thiophene. There is presence a maximum wear scar diameter for all investigated wear versus of sulfur concentration, after which the wear decreases with increasing concentration of the test compound. The highest abrasion caused mercaptans, the lowest – disulfides. Azev V.S. and Sereda A.V. to establish the mechanism of influence sulfur compound on the lubricity of the fuel studied X-ray photoelectron spectra tribolayers which are formed in the highest and lowest wear. It has been founded that tribolayers in the area of maximum wear are less thick and content much sulphate, which are formed during the decomposition of studied organic compounds. Produced sulfates destroy the structure of tribolayers, that play a role gasket between the rubbing parts. But this does not explain the negative effect of the compounds studied in the anti-wear properties.*

*By the method of chromatographic and GC-mass spectrometric methods it was established that sulfur in a hydrotreated diesel fuel is mainly in the form of benzothiophene, dibenzothiophene, and their methyl derivatives with different numbers of substituents. Not well studied experimentally the role of these aromatic sulfur compounds in the formation of anti-wear properties of diesel fuels. A number of researchers im-*

*plies the absence of any effect of these compounds on the lubricity. Considering the positive effects of the aromatic compounds on the wear properties of diesel fuels it can also be expected positive effect of aromatic sulfur compounds on the lubricity. The study of the mechanisms of influence of sulfur compounds will allow a better understanding of changes in anti-wear properties of diesel fuels in the process of recycling.*

**Key words:** *lubricity; diesel fuel; wear; organosulfur compounds; sulfur; sulfides; mercaptans; thiophene.*

### ***References***

1. Mitusova, T.M., Polina, E.V. & Kalinina, M.V. (2002) *Sovremennye dizel'nye topliva i prisadki k nim* [Modern diesel fuels and their additives]. Moscow: Tekhnika.
2. Crown, D., Sefcik, L. & Warfield, C. (2006) *Hockert Uniform laws and regulations in the areas of legal metrology and engine fuel quality*. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg. MD.
3. Hsieh, P.Y. & Bruno, T.J. (2015) A perspective on the origin of lubricity in petroleum distillate motor fuels. *Fuel Processing Technology*. 129. pp. 52-60. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.08.012
4. Kalinina, M.V. (2001) *Uluchshenie smazyvayushchikh svoystv dizel'nykh topliv* [Improving the lubricity of diesel fuels]. Technics Cand. Diss. Moscow.
5. Martel, C.R., Petrarca, J., Bradley, R.P. & McCoy, J.R. (1974) *Aircraft turbine engine fuel corrosion inhibitors and their effects on fuel properties*. AFAPL-TR-74-20, Air Force Aero Propulsion Laboratory, Wright-Patterson AFB, OH.
6. Grabel, L. (1977) *Lubricity properties of high temperature jet fuel*. NAPTC-PE-112. Naval Air Propulsion Test Center, Trenton, NJ.
7. Danilov, A.M. (2014) Fuel Additives as a Solution to Chemmotological Problems. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 50(5). pp. 406-410. DOI: 10.1007/s10553-014-0540-2
8. Rozhkov, I.V., Englin, B.A. & Churshukov, E.S. (1971) Antiwear properties of jet fuels. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 7(5). pp. 391-396. DOI: 10.1007/BF00714533
9. Chertkov, Ya.B., Seregin, E.I., Karsanov, T.I. et al. (1976) Service properties of jet fuels in relation to group composition of sulfur compounds in fuel. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 12(1). pp. 63-66. DOI: 10.1007/BF00719053
10. Aksenov, A.F., Chernova, K.S., Spirkin, V.G. et al. (1972) Effect of jet fuel chemical composition on antiwear properties. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 8(2). pp. 133-137. DOI: 10.1007/BF00718984
11. Bespolov, I.E., Korobov, B.F., Khaykin, M.D. et al. (1971) Means for improving the antiwear properties of jet engine fuels. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 7(10). pp. 791-793. DOI: 10.1007/BF00716977
12. Aksenov, A.F. (1977) *Trenie i iznashивание металлов в углеводородных жидкостях* [Friction and wear of metals in hydrocarbon fluids]. Moscow: Mashinostroenie.
13. Englin, B.A., Korobov, B.F., Sashevskiy, V.V. et al. (1971) Dependence of antiwear properties of reaction fuels on the content of non hydrocarbon compounds in them. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 7(4). pp. 298-301. DOI: 10.1007/BF00718260
14. Gureev, A.A., Azev, V.S. & Kamfer, G.M. (1993) *Toplivo dlya dizeley. Svoystva i primenenie* [Fuel for a diesel engine. Properties and application]. Moscow : Khimiya.
15. Gureev, A.A., Fuks, I.G. & Lashkhi, V.L. (1986) *Khimmotologiya* [Chemmotology]. Moscow: Khimiya.

16. Gureev, A.A., Aleksandrova, L.A., Fat'yanov, A.D. et al. (1975) Influence of resinous substances (GUM) on-protective properties of diesel fuels. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils.* 11(12). pp. 966-969. DOI: 10.1007/BF01167684
17. Baulin, O.A. (2006) *Smazyvayushchaya sposobnost' malosernistykh dizel'nykh topliv i metody ee povysheniya* [The lubricity of low-sulfur diesel fuels and methods to improve it]. Abstract of Technics Cand. Diss. Ufa.
18. Azev, V.S. & Sereda, V.A. (2009) Influence of sulfur compounds on antiwear properties of diesel oil. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils.* 45(3). pp. 170-176. DOI: 10.1007/s10553-009-0121-y
19. Sereda, A.V., Naumkin, A.V., Volkov, I.O., Azev, V.S. & Bakunin, V.N. (2007) An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Effect of Sulfur Compounds on Antiwear Properties of Diesel Fuels. *Neftekhimiya – Petroleum Chemistry.* 47(6). pp. 457-461.
20. Moiseev, A.V., Kulikova, S.G. & Petrov, V.V. (2014) Analysis of the organosulfur part of the diesel fuel with gas chromatography and chromatomass-spectrometry. *Nefteperekopka i neftekhimiya.* 4. pp. 37-41.
21. Lin, B.-H., Shen, B.-X. & Zhao, J.-G. (2011) A study on the prediction model for the lubricity of hydrogenated ultra-low sulfur diesel fuel. *Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects.* 33(3). pp. 254-264. DOI: 10.1080/15567030902842210
22. Al-Zahrani, I., Basheer, C. & Htun, T. (2014) Application of liquid-phase microextraction for the determination of sulfur compounds in crude oil and diesel. *Journal of Chromatography A.* 1330. pp. 97-102. DOI: 10.1016/j.chroma.2014.01.015
23. Matzke, M., Litzow, U., Jess, A., Caprotti, R. et al. (2009) Diesel lubricity requirements of future fuel injection equipment. *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 2(1). pp. 273-286. DOI: 10.4271/2009-01-0848
24. Lin, B.-H., Shen, B.-X. & Zhao, J.-G. (2010) A study on the prediction model for the lubricity of hydrogenated ultra-low sulfur diesel fuel. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects.* 33(3). pp. 254-264. DOI: 10.1080/15567030902842210

**Information about authors:**

**Shevchenko Gennagi A.**, Candidate of Geologo-Mineralogical Sciences (Tomsk), assistant of fuel chemical technology and chemical cybernetics department of National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: shevchenko\_gena@mail.ru.

**Krvitsova Nadezhda I.**, Candidate of Technical Sciences, associate professor of fuel chemical technology and chemical cybernetics department of National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: shevchenko\_gena@mail.ru.