



## Синтез и исследование свойств новых депрессорных присадок к дизельным топливам на основе сополимеров этилена и стирола

Н.П. Гоненко\*✉, Т.В. Раскулова\*\*, Л.В. Каницкая\*\*\*,  
И.Е. Кузора\*\*, Н.П. Коновалов\*

\*Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Российская Федерация

\*\*Ангарский государственный технический университет, Ангарск, Российская Федерация

\*\*\*Байкальский государственный университет, Иркутск, Российская Федерация

**Аннотация.** Цель исследования заключалась в получении депрессорной присадки к дизельному топливу на основе полупродуктов и отходов производств предприятий «Ангарская нефтехимическая компания» и «Ангарский завод полимеров». В работе приведен краткий обзор требований к качеству дизельных топлив, продемонстрировано качество базовых дизельных топлив производства АО «Ангарская нефтехимическая компания». Дана характеристика депрессорно-диспергирующих присадок, вовлекаемых в товарные дизельные топлива на производствах, а также методов и объектов исследований. Установлен механизм взаимодействия стирола и низкомолекулярного полиэтилена в ходе процесса радикальной сополимеризации. Определены основные закономерности сополимеризации стирола и низкомолекулярного полиэтилена. Выявлена структура сополимера стирола и низкомолекулярного полиэтилена. Определен депрессорный эффект от применения присадок для базовых дизельных топлив с различными низкотемпературными характеристиками. Проиллюстрирована зависимость низкотемпературных свойств базовых дизельных топлив и концентрации присадки. Установлено, что использование новых депрессорных присадок в количестве от 0,1 до 1,0% масс. позволяет снизить температуру их застывания до минус 42 °С и обеспечить депрессию предельной температуры фильтруемости до 21 °С. Использование разработанной депрессорной присадки позволит без изменения фракционного состава на базе летнего дизельного топлива сорта А получать межсезонные дизельные топлива сортов D, E, а на базе зимнего дизельного топлива сорта D возможно производство зимних топлив класса 0, 1, 2 с более высокой добавленной стоимостью.

**Ключевые слова:** стирол, низкомолекулярный полиэтилен, депрессорные присадки, сополимеризация, дизельное топливо

**Для цитирования:** Гоненко Н.П., Раскулова Т.В., Каницкая Л.В., Кузора И.Е., Коновалов Н.П. Синтез и исследование свойств новых депрессорных присадок к дизельным топливам на основе сополимеров этилена и стирола // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. N 3. С. 412–422. DOI: 10.21285/achb.995. EDN: ARFICK.

## Synthesis and evaluation of pour-point depressants for diesel fuels based on ethylene – styrene copolymers

Nikolai P. Gonenko\*✉, Tatyana V. Raskulova\*\*, Lyudmila V. Kanitskaya\*\*\*, Igor E. Kuzora\*\*, Nikolai P. Konovalov\*

\*Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

\*\*Angarsk State Technical University, Angarsk, Russian Federation

\*\*\*Baikal State University, Irkutsk, Russian Federation

**Abstract.** This study aimed to synthesize a pour-point depressant for diesel fuel using intermediate products and waste materials from the Angarsk Petrochemical Company and the Angarsk Polymer Plant (Angarsk, Russia). The work provides a brief review of the quality requirements for diesel fuel and demonstrates the quality of base diesel fuels produced by Angarsk Petrochemical Company. The study characterizes the depressant-dispersant additives used in the production of commercial diesel fuels, along with the research methods and objects. The mechanism of interaction between styrene and low-molecular-weight polyethylene during radical copolymerization was established. The key patterns of the styrene and low-molecular-weight polyethylene copolymerization process were identified, and the structure of the resulting copolymer was determined. The depressor effect of the additives was assessed in base diesel fuels with different low-temperature characteristics. The relationship between the low-temperature characteristics of the base diesel fuels and the additive concentration was illustrated. The use of the novel pour-point depressants at concentrations of 0.1–1.0 wt% was found to reduce the pour point to  $-42$  °C, thereby achieving a depression of the cold filter plugging point to  $21$  °C. The use of the developed pour-point depressant facilitates the production of value-added interseasonal diesel grades D and E from summer diesel grade A base fuels without altering the fractional composition. In addition, the value-added winter diesel classes O, 1, and 2 can be obtained from winter diesel grade D base fuels.

**Keywords:** styrene, low-molecular-weight polyethylene, pour-point depressants, copolymerization, diesel fuel

**For citation:** Gonenko N.P., Raskulova T.V., Kanitskaya L.V., Kuzora I.E., Konovalov N.P. Synthesis and evaluation of pour-point depressants for diesel fuels based on ethylene – styrene copolymers. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(3):412-422. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.995. EDN: ARFICK.

### ВВЕДЕНИЕ

Научно-технический прогресс приводит к постоянному повышению требований к качеству горюче-смазочных материалов, в том числе дизельного топлива. Так, согласно ГОСТ 32511-2013<sup>1</sup>, действующему на территории Российской Федерации, для дизельного топлива нормируют более 20 показателей, в частности цетановое число, кинематическую вязкость, температуру вспышки в закрытом тигле, массовую долю серы и т.д. Для России одними из важнейших эксплуатационных характеристик горюче-смазочных материалов являются низкотемпературные свойства. Это связано с тем, что большая часть территорий нашей страны находится в зонах умеренного, арктического и субарктического климата, где в зимний период среднесуточные температуры могут составлять до минус  $40$  °C, а максимально достигнутые температуры опускаются вплоть до минус  $68$  °C (например, в г. Верхоянске, Якутия).

Сырьевыми ресурсами для производства товарных дизельных топлив на нефтеперерабатывающих предприятиях Российской Федерации являются прямогонные дизельные топлива, а также дизельные топлива ряда вторичных процессов, типичные показатели качества которых в сравнении со стандартными требованиями ГОСТ 32511-2013 представлены в табл. 1. В соответствии с низкотемпературным свойством, таким как предельная температура фильтруемости (ПТФ), дизельные топлива подразделяют на сорта и классы, каждый из которых можно использовать только в определенных климатических условиях (табл. 2). Самыми востребованными дизельными топливами на рынке, производящимися в России в профиците, являются топлива Евро летнее сорта С и зимнее класса 2, а наиболее дефицитным – дизельное топливо арктическое класса 4, выработка которого на нефтеперерабатывающих заводах Российской Федерации не превышает 1,0–2,5% от общего объема дизельного топлива<sup>2</sup> [1].

<sup>1</sup>ГОСТ 32511-2013. Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 20 с.

<sup>2</sup>Карташев Ю. Катализатор для Севера // Коммерсантъ. 2021. 15 декабря. Режим доступа: <https://www.kommersant.ru/doc/5128918> (дата обращения: 10.09.2025).

**Таблица 1.** Показатели качества дизельного топлива нефтеперерабатывающего производства АО «Ангарская нефтехимическая компания»

**Table 1.** Diesel fuel quality indicators of the Angarsk Petrochemical Company Oil Refinery

| Наименование показателя  | Вид дизельного топлива   |                    |                      | ГОСТ 32511-2013 |               |
|--|--------------------------|--------------------|----------------------|-----------------|---------------|
|  | Прямогонное (ЭЛОУ+АВТ-6) | Прямогонное (ГК-3) | Вторичное (21-10 ЗМ) | Сорт С          | Класс 2       |
| Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>   | 852                      | 855                | 841                  | 820,0–845,0     | 800,0–840,0   |
| Полициклические ароматические углеводороды, % масс.                                | 7,1                      | -                  | 9,4                  | Не более 8,0    | Не более 8,0  |
| Содержание серы, мг/кг   | 2716                     | 2816               | 7444                 | Не более 10,0   | Не более 10,0 |
| Температура вспышки в закрытом тигле, °С   | 74                       | 79                 | 63                   | Выше 55         | Выше 40       |
| Кинематическая вязкость при 40 °С, мм <sup>2</sup> /с                              | 3,18                     | 3,62               | 1,69                 | 2,0–4,5         | 800,0–840,0   |
| Фракционный состав, % об.:   |                          |                    |                      |                 |               |
| – при температуре 250 °С   | 30                       | 26                 | 62                   | Менее 65        | Не более 10   |
| – при температуре 350 °С   | 100                      | 97                 | 100                  | Не менее 85     | Не менее 95   |
| Температура перегонки 95 % об., °С   | 341                      | 350                | 305                  | Не выше 360     | -             |
| Смазывающая способность по скорректированному диаметру пятна износа при 60 °С, мкм | 351                      | 330                | 302                  | Не более 460    | Не более 460  |
| ПТФ, °С  | -14                      | -11                | -30                  | Не выше -5      | Не выше -32   |

**Таблица 2.** Требования к летнему (сорт А, В, С, D), межсезонному (Е, F), зимнему (классы 0, 1, 2, 3) и арктическому (класс 4) дизельному топливам

**Table 2.** Requirements for summer (grades A, B, C, D), interseasonal (E, F), winter (classes 0, 1, 2, 3) and arctic (class 4) diesel fuels

| Наименование показателя      | Сорт дизельного топлива  |     |     |     |     |     |
|------------------------------|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|                              | A                        | B   | C   | D   | E   | F   |
| ПТФ, °С, не выше             | 5                        | 0   | -5  | -10 | -15 | -20 |
|                              | Класс дизельного топлива |     |     |     |     |     |
|                              | 0                        | 1   | 2   | 3   | 4   |     |
| ПТФ, °С, не выше             | -20                      | -26 | -32 | -38 | -44 |     |
| T <sub>п</sub> , °С, не выше | -10                      | -16 | -22 | -28 | -34 |     |

Необходимые экологические характеристики (массовая доля полициклических ароматических углеводородов и серы) обеспечивают при гидроочистке смесей прямогонного и вторичного дизельного топлива. При этом необходимо отметить, что при минимизации содержания сернистых соединений в дизельном топливе резко ухудшается показатель смазывающей способности (по скорректированному диаметру пятна износа при 60 °С). Для обеспечения этого показателя требуется ввод в дизельное топливо специальной противоизносной присадки.

Ряд эксплуатационных характеристик, таких как плотность, температура вспышки, фракционный состав и вязкость, обеспечивают за счет изменения состава смесового сырья, а также оптимизации работы блока стабилизации установок гидроочистки дизельного топлива.

Значительно сложнее обстоит дело с обеспечением требуемых низкотемпературных характеристик топлива. Низкотемпературные характеристики дизельных топлив определяются в первую очередь их химическим составом и зависящим от него фракционным составом. Для при-

ведения этих показателей к нормативным значениям применяют различные методы.

Самым простым решением этой задачи является «облегчение» фракционного состава дизельного топлива, то есть отбор более низкокипящих углеводородов. При стандартном фракционном составе (180–360 °С) температура застывания (T<sub>з</sub>) дизельного топлива составляет порядка минус 11–14 °С. При снижении температуры конца кипения дизельной фракции до 300–320 °С T<sub>з</sub> дизельного топлива снижается до минус 35 °С, а при отборе фракции с температурой конца кипения 280 °С T<sub>з</sub> топлива составляет минус 45 °С. При этом снижение температуры конца кипения дизельного топлива приводит к уменьшению объема этой фракции с 42 до 22,4% масс. в пересчете на исходную нефть [2]. Это неизбежно влечет за собой нежелательное изменение соотношения нефтепродуктов в корзине нефтеперерабатывающего завода, а также снижение экономической эффективности деятельности данного завода.

Известно также, что низкотемпературные свойства дизельных топлив существенно ухудшаются при повы-

шении содержания в них высших парафинов нормального строения: чем больше  $n$ -парафинов, тем выше  $T_3$ . В связи с этим  $n$ -парафины обычно удаляют посредством процессов депарафинизации (каталитическая, селективная и др.) [3]. Наиболее активными катализаторами депарафинизации являются синтетические высокомолекулярные цеолиты, модифицированные редкоземельными элементами [4]. В процессе каталитической депарафинизации нефтяных фракций происходит крекинг  $n$ -парафинов, в результате чего образуются легкие предельные углеводороды, преимущественно изостроения, характеризующиеся более низкими значениями  $T_3$  и ПТФ. Недостатком данной технологии также является снижение выхода целевой фракции дизельного топлива за счет образования легких газообразных углеводородов и углеводородов бензиновой группы.

Более предпочтительной является технология каталитической изо-депарафинизации [5], так как она позволяет избежать тех трудностей, о которых сказано выше: при минимальном крекинге углеводородов и высоком выходе дизельного топлива она позволяет получить из длинноцепочечных  $n$ -парафинов изомерные молекулы, а за счет этого и необходимые низкотемпературные свойства дизельного топлива. Однако это процесс влечет за собой высокие затраты из-за использования дорогостоящих катализаторов, содержащих драгметаллы, и специфического сложного технологического оборудования (реакторы, компрессоры, печи), что увеличивает себестоимость продукции.

Оптимальным и потому широко распространенным методом корректировки низкотемпературных показателей дизельного топлива является использование депрессорных и депрессорно-диспергирующих присадок [6, 7]. Они могут быть произведены на основе как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений. Наибольшее распространение в настоящее время получили присадки полимерного типа.

Известно большое количество высокомолекулярных соединений, обладающих депрессорной активностью по отношению к нефтепродуктам, в том числе и к дизельному топливу [8, 9], при этом их значительная часть представляет собой полимеры на основе этилена, его гомологов, винилацетата, эфиров акриловой, метакриловой, фумаровой кислот, малеинового ангидрида и т.д. [10–14].

Основная часть промышленно производимых депрессоров для дизельного топлива – это сополимеры этилена с винилацетатом [15, 16]. К данной группе относят, например, такие коммерческие присадки, как Dodiflow 4971, 5416, 5817, 7118, Keroflux 3501, 5696 и др.

Наибольшая доля потребления депрессорно-диспергирующих и депрессорных присадок приходится на нефтеперерабатывающие заводы ПАО «НК «Роснефть»», ПАО «Газпром» и ПАО «Лукойл». Суммарный рынок данных присадок к топливам (включая вакуумный газойль и мазут) в России достиг в 2021 г. порядка 23 тыс. т или около 18 млрд руб. ежегодно [17].

Таким образом, разработка новых типов отечественных депрессорных присадок к дизельному топливу является одной из ключевых и актуальнейших задач, стоящих перед нефтеперерабатывающим и нефтехимическим комплексами.

Чаще всего применяемые на нефтеперерабатывающих заводах присадки, синтезируемые на основе сополимеров этилена и винилацетата, требуют сложной технологии производства: они получаются посредством радикальной сополимеризации этилена с винилацетатом при высоком давлении (от 40 до 200 МПа) и температурах порядка 180–250 °С [11, 18].

Имеется ряд научных публикаций, рассматривающих в качестве депрессорной присадки к топливам крупнотоннажный отход производства полиэтилена высокого давления – низкомолекулярный полиэтилен. Так, авторами работы [19] доказана эффективность его действия на  $T_3$  маловязкого судового топлива с содержанием утяжеленных среднестиллятных фракций. Также показано, что эффективность действия депрессорных присадок на основе сополимеров этилена и винилацетата и низкомолекулярного полиэтилена возрастает при включении в присадку ароматических углеводородов [20].

Цель представленного исследования заключалась в проведении синтеза и изучении депрессорных свойств присадок к дизельному топливу, полученных на основе низкомолекулярного полиэтилена и стирола.

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В качестве исходных компонентов для синтеза присадок использовали товарные и побочные продукты АО «Ангарский завод полимеров»:

– низкомолекулярный полиэтилен с  $T_n$  15–45 °С;

– стирол-ректификат с чистотой 99,8% масс. ( $T_{кип} = 145$  °С,  $\rho = 0,909$  г/см<sup>3</sup>).

Низкомолекулярный полиэтилен представляет собой крупнотоннажный отход производства полиэтилена низкой плотности, который образуется в условиях радикально инициирования. По данным спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) <sup>13</sup>С, молекула низкомолекулярного полиэтилена включает в среднем от 15 до 18 этиленовых остатков и характеризуется молекулярной массой порядка 450–530 Да.

Радикальную сополимеризацию стирола и низкомолекулярного полиэтилена проводили в среде ароматического растворителя (толуола или бензола) при температуре 80 °С в течение 2 ч. В качестве инициатора использовали перекись бензоила в количестве 1% от массы мономеров. По окончании сополимеризации реакционную массу разбавляли изопропанолом, выпавший осадок полимера отфильтровывали на лабораторных фильтрах Шотта S3. Сополимеры очищали переосаждением из изопропанола. Переосажденные сополимеры высушивали в вакуумной сушильном шкафу до постоянной массы.

Факт протекания сополимеризации подтверждали данными турбидиметрического титрования. Турбидиметрический анализ проводили при температуре 25 °С с использованием системы толуол – изопропанол. Начальная концентрация растворов сополимеров составляла 0,96 г/100 мл. Оптическую плотность растворов измеряли на длине волны 725 нм с помощью спектрофотометра ПЭ-5400 В (ООО «Экротех», Россия).

Состав сополимеров и относительное содержание в них различных структурных звеньев оценивали посредством данных, полученных методами элементного анализа, инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>С.

Элементный анализ сополимеров проводили на газоанализаторе Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series (Thermo Finnigan, Италия). ИК-спектры сополимеров регистрировали на спектрофотометрах Varian 3100 FT-IR (Varian, США), Specord IR-75 (Carl Zeiss, Германия) и Bruker IFS-25 (Bruker, Германия) в таблетках KBr и в растворе. Также ИК-спектры получали на спектрометре ФСМ 2201 (АО «Лабораторное оборудование и приборы», Россия) с преобразованием Фурье, спектры снимали в растворе толуола.

Для регистрации спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров был использован спектрометр VXR-500S (Varian, США) с рабочей частотой 125,7 МГц с шумовой развязкой от протонов и шириной спектра 30 Гц после 5000 проходов. Шумовая развязка выключалась во время релаксационной задержки, которая составляла 2,5 с, ширина импульса – 90°, параметр уширения линий при экспоненциальном умножении – 10 Гц. Для регистрации спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  использовали раствор сополимера в  $\text{CDCl}_3$  с трис-ацетилацетонатом хрома в качестве релаксанта (0,02 моль/л). Спектры регистрировали при температуре 25 °С. Количественные расчеты по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  проводили согласно методике, описанной в работе [21].

При выполнении работы использовали дизельные топлива, полученные на промышленной площадке АО «Ангарская нефтехимическая компания». Низкотемпературные свойства дизельных топлив с разработанными присадками оценивали по двум показателям:  $T_z$  и ПТФ.

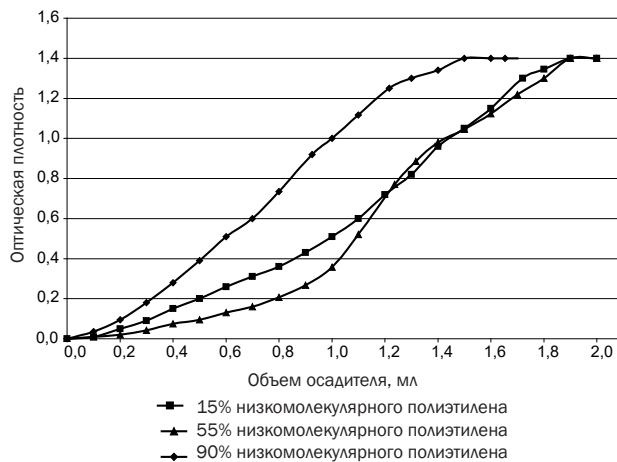
Определение  $T_z$  и ПТФ топлив проводили по методикам, описанным в источниках<sup>3,4</sup>. Относительную вязкость растворов сополимеров определяли по стандартной методике [22]. Испытания проводились с помощью вискозиметра Уббелодде при 20 °С для 1%-х растворов сополимеров, растворенных в толуоле.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью получения депрессорной присадки к дизельному топливу синтезированы сополимеры стирола и низкомолекулярного полиэтилена с различным содержанием звеньев стирола в макромолекулярной цепи. В зависимости от состава мономерной смеси сополимеры являются твердыми или гелеобразными веществами белого цвета, хорошо растворимыми в индивидуальных или смесевых углеводородных растворителях: гексане, гептане, бензоле, толуоле, дизельной фракции.

Факт протекания сополимеризации подтверждали данными турбидиметрического титрования. С учетом склонности стирола к гомополимеризации и проведения процесса в присутствии радикального инициатора нельзя исключать возможность получения гомополимера стирола (полистирола) в ходе процесса. Мономодальный вид большинства кривых турбидиметрического титрования (рисунком) свидетельствует о получении в исследованных системах сополимеров, а не смеси двух гомополимеров.

Полученные продукты идентифицировали по данным элементного анализа (содержание С, Н), строение сопо-



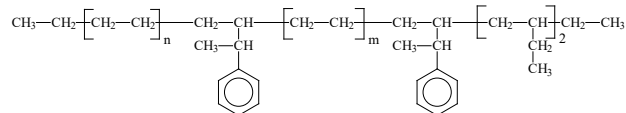
Кривые турбидиметрического титрования сополимеров стирола и низкомолекулярного полиэтилена

Turbidimetric titration curves of styrene and low molecular weight polyethylene copolymers

лимеров устанавливали на основании данных ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ . В ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения в области 2940–2915 и 2870–2845  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие асимметричным и симметричным валентным колебаниям группы  $-\text{CH}_2$ . Также в спектре имеются колебания в областях, характерных для ароматического кольца: полосы поглощения в областях 3030 и 1600–1400  $\text{cm}^{-1}$  могут быть отнесены к валентным колебаниям групп  $\text{CH}$  в ароматическом кольце. Отсутствие полос поглощения в области 1645–1640  $\text{cm}^{-1}$  свидетельствует о протекании реакции полимеризации по винильной группе в стироле и двойным связям в низкомолекулярном полиэтилене.

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров стирол – низкомолекулярный полиэтилен позволило охарактеризовать состав сополимеров (табл. 3) и рассчитать средние значения их молекулярных масс, которые составили в среднем до 635–740 Да.

Таким образом, в результате сополимеризации стирола с низкомолекулярным полиэтиленом впервые синтезированы привитые бинарные сополимеры, содержащие звенья стирола преимущественно в боковых цепях. Исходя из анализа спектроскопических данных, структуру сополимеров стирола и низкомолекулярного полиэтилена можно представить следующей формулой:



где  $(m + n) = 15-18$ .

Полученные результаты соотносятся с данными элементного анализа (массовая доля углерода), которые использованы для расчета состава сополимеров (табл. 4).

<sup>3</sup>ГОСТ 22254-92 Топливо дизельное. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре. М.: Комитет по стандартизации и метрологии СССР, 1992. 16 с.

<sup>4</sup>ГОСТ 5066-2018. Топлива моторные. Методы определения температур помутнения, начала кристаллизации и замерзания. М.: Стандартинформ, 2019. 11 с.

**Таблица 3.** Интегральная интенсивность сигналов в спектре (*I*) и молярная доля атомов углерода (*q*) в макромолекуле сополимера  
**Table 3.** Integral intensity of signals in the spectrum (*I*) and molar fraction of carbon atoms (*q*) in the copolymer macromolecule

| Структурный фрагмент | <i>I</i> | <i>q</i> | Диапазон химических сдвигов <sup>13</sup> C, ppm;<br>отнесение сигналов  |
|----------------------|----------|----------|--|
| C <sub>ар</sub>      | 19,63    | 0,030    | 148–140; четвертичные атомы углерода ароматических колец (C <sub>1</sub> )   |
| CH <sub>ар</sub>     | 98,13    | 0,148    | 130–126; атомы углерода ароматических колец (C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> )                              |
| CH                   | 19,32    | 0,029    | 48–42; атомы углерода метиновых групп, находящихся в α-положении к ароматическому кольцу стирола (C <sub>7</sub> )   |
| CH <sub>2</sub>      | 134,41   | 0,202    | 42–33; атомы углерода метиленовых групп, находящихся в β-положении к ароматическому кольцу стирола (C <sub>8</sub> )<br>(метиленовые группы этилена и стирола) |
| CH <sub>2</sub>      | 242,66   | 0,451    | 33–25; атомы углерода полиметиленовых фрагментов   |
| CH <sub>3</sub> -изо | 99,53    | 0,065    | 25–17; атомы углерода метильных групп, связанных с метиновыми группами   |
| CH <sub>3</sub> -т   | 49,63    | 0,075    | 17–7; атомы углерода терминальных метильных групп, связанных с метиленовыми группами   |

**Таблица 4.** Общие закономерности сополимеризации низкомолекулярного полиэтилена со стиролом

**Table 4.** General patterns of copolymerization of low molecular weight polyethylene with styrene

| Номер образца                      | Состав исходной смеси, % мол. |        | Содержание углерода, % масс. | Состав сополимера*, % мол.   |               | Выход, % | Относительная вязкость |
|------------------------------------|-------------------------------|--------|------------------------------|------------------------------|---------------|----------|------------------------|
|                                    | Низкомолекулярный полиэтилен  | Стирол |                              | Низкомолекулярный полиэтилен | Стирол        |          |                        |
| Сополимеризация в растворе толуола |                               |        |                              |                              |               |          |                        |
| 1                                  | 95                            | 5      | 87,13                        | 92,70*/<br>92,86**           | 7,30/<br>7,14 | 54,7     | 1,04                   |
| 2                                  | 75                            | 25     | 87,16                        | 92,70*/<br>92,75**           | 7,45/<br>7,25 | 48,2     | 1,07                   |
| 3                                  | 50                            | 50     | 87,52                        | 90,29*                       | 9,71          | 24,4     | 1,09                   |
| 4                                  | 25                            | 75     | 87,65                        | 89,45*                       | 10,55         | 17,0     | 1,12                   |
| 5                                  | 5                             | 95     | 87,80                        | 88,40*                       | 11,60         | 2,17     | 1,15                   |
| Сополимеризация в растворе бензола |                               |        |                              |                              |               |          |                        |
| 1-1                                | 90                            | 10     | 87,33                        | 91,50                        | 8,50          | 55,75    | 1,21                   |
| 1-2                                | 55                            | 45     | 87,69                        | 89,15                        | 10,85         | 24,00    | 1,17                   |
| 1-3                                | 45                            | 55     | 87,96                        | 87,29                        | 12,71         | 36,00    | 1,08                   |
| 1-4                                | 35                            | 65     | 88,32                        | 84,45                        | 15,55         | 33,50    | 1,09                   |
| 1-5                                | 15                            | 85     | 89,35                        | 74,40                        | 25,60         | 36,00    | 1,12                   |

Примечание. \* – по данным элементного анализа; \*\* – по данным спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C.

Содержание стирола в полученных сополимерах возрастает с повышением его доли в исходной мономерной смеси, при этом при проведении сополимеризации в бензоле содержание стирола выше, чем в толуоле. Выход сополимеров (см. табл. 4), полученных в растворе толуола, увеличивается с повышением содержания в исходной смеси низкомолекулярного полиэтилена, что говорит о меньшей реакционной способности стирола.

Сополимеры характеризуются низкими значениями относительной вязкости (см. табл. 4) и, следовательно, невысокими значениями молекулярной массы, что подтверждается данными спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Как показывает анализ литературных данных [23], депрессорные свойства традиционных полимерных присадок зависят в числе прочего от значений их молекулярных масс: присадки с наименьшей молекулярной массой обладают максимальным депрессорным действием.

Для оценки степени воздействия сополимеров стирол – низкомолекулярный полиэтилен на  $T_3$ , ПТФ и температуру помутнения ( $T_n$ ) образцов прямогонного летнего и зимнего дизельного топлива был проведен ряд испытаний. Сополимеры с различным соотношением

стирола и низкомолекулярного полиэтилена в макромолекуле растворяли в прямогонных дизельных топливах при комнатной температуре (табл. 5). Концентрацию сополимеров в дизельном топливе варьировали от 0,05 до 1,00% от массы топлива (табл. 6), что соответствует стандартной концентрации коммерческих присадок к дизельному топливу, используемых на нефтеперерабатывающих заводах. Результаты оценки низкотемпературных свойств дизельного топлива с сополимерами стирол – низкомолекулярный полиэтилен, полученными в толуоле, приведены в табл. 5.

Анализ полученных данных позволяет говорить об улучшении низкотемпературных характеристик дизельного топлива с присадкой: при ее использовании в концентрации 0,5% масс. на дизельном топливе зафиксировано снижение  $T_3$  летнего дизельного топлива на 30,5 °С (до минус 33,7 °С). При этом ПТФ дизельного топлива составила минус 15,3 °С, то есть снизилась на 20,7 °С.

Для образца зимнего дизельного топлива максимальная депрессия  $T_3$  составила 17,6 °С, которая соответствовала  $T_3$  дизельного топлива минус 42,4 °С. Максимальная депрессия ПТФ составили 17,4 °С.

Таким образом, можно сделать вывод, что присадка на основе сополимеров стирол – низкомолекулярный

**Таблица 5.** Низкотемпературные характеристики летнего и зимнего дизельного топлива в присутствии сополимеров стирола и низкомолекулярного полиэтилена (концентрация присадки – 0,5% масс.)

**Table 5.** Low-temperature characteristics of summer and winter diesel fuel in the presence of copolymers of styrene and low molecular weight polyethylene (additive concentration 0.5% by weight)

| Наименование образца                   | ПТФ, °С | ΔПТФ, °С | $T_3$ , °С | Δ $T_3$ , °С | $T_n$ , °С | Δ $T_n$ , °С |
|--|---------|----------|------------|--------------|------------|--------------|
| Дизельное топливо летнее               | 5,4     | -        | -3,2       | -            | 8,6        | -            |
| Низкомолекулярный полиэтилен 95% масс. | -0,1    | 5,5      | -11,3      | 8,1          | 8,0        | 0,6          |
| Низкомолекулярный полиэтилен 75% масс. | -12,9   | 18,3     | -29,7      | 26,5         | 7,0        | 1,6          |
| Низкомолекулярный полиэтилен 50% масс. | -15,3   | 20,7     | -32,5      | 29,3         | 8,2        | 1,2          |
| Низкомолекулярный полиэтилен 25% масс. | -15,3   | 20,7     | -33,7      | 30,5         | 7,5        | 1,1          |
| Дизельное топливо зимнее               | -14,4   | -        | -24,8      | -            | -8,7       | -            |
| Низкомолекулярный полиэтилен 95% масс. | -24,8   | 10,4     | -35,2      | 10,4         | -10,0      | 1,3          |
| Низкомолекулярный полиэтилен 75% масс. | -26,3   | 11,9     | -39,4      | 14,6         | -10,5      | 1,8          |
| Низкомолекулярный полиэтилен 50% масс. | -28,1   | 13,7     | -42,4      | 17,6         | -10,5      | 1,8          |
| Низкомолекулярный полиэтилен 25% масс. | -31,8   | 17,4     | -41,3      | 16,5         | -11,0      | 2,3          |

**Таблица 6.** Низкотемпературные характеристики летнего дизельного топлива в присутствии сополимеров стирола и низкомолекулярного полиэтилена (содержание последнего – 25% масс.)

**Table 6.** Low-temperature characteristics of summer diesel fuel in the presence of copolymers of styrene and low molecular weight polyethylene (NMPE content 25% by weight)

| Наименование образца     | ПТФ, °С | ΔПТФ, °С | $T_3$ , °С | Δ $T_3$ , °С | $T_n$ , °С | Δ $T_n$ , °С |
|--------------------------|---------|----------|------------|--------------|------------|--------------|
| Дизельное топливо летнее | 6,1     | -        | -3,4       | -            | 7,8        | -            |
| 0,1% масс.               | 2,1     | 4,0      | -10,4      | 7,0          | 7,2        | 0,6          |
| 0,5% масс.               | -11,0   | 15,1     | -30,0      | 26,7         | 7,7        | 0,1          |
| 1,0% масс.               | -11,3   | 15,4     | -29,0      | 25,6         | 6,4        | 1,4          |

полиэтилен обладает приемистостью как к летним, так и к зимним дизельным топливам. Депрессорный эффект сополимеров как для зимних, так и для летних дизельных топлив зависит от их строения:

– для летних топлив максимальная депрессия достигается при использовании сополимера с содержанием низкомолекулярного полиэтилена 25% масс;

– для зимних дизельных топлив максимальным депрессорным эффектом обладают сополимеры с содержанием низкомолекулярного полиэтилена 50% масс.

Значения  $T_n$  для базовых летних и зимних дизельных топлив в присутствии сополимеров стирола и низкомолекулярного полиэтилена практически не изменяются.

Проведен ряд экспериментов с целью подбора оптимальной концентрации присадки. Были изучены низкотемпературные свойства образцов дизельного топлива с содержанием низкомолекулярного полиэтилена в сополимере, составляющем 25% масс. (см. табл. 6), который показал лучшие результаты при испытаниях летних и зимних дизельных топлив по изменению  $T_3$ , ПТФ и  $T_n$  (см. табл. 5.)

Экспериментальные данные показывают, что присадка к дизельному топливу сополимера стирол – низкомолекулярный полиэтилен в количестве 0,1% масс. позволяет снизить ПТФ на 4 °С, а  $T_3$  на 10,4 °С. Увеличение концентрации депрессора в дизельном топливе более 0,5% масс. нецелесообразно, поскольку приводит к обратному эффекту – увеличению  $T_3$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе проведенного исследования разработана новая депрессорная присадка для дизельного топлива на основе впервые полученных бинарных сополимеров низкомолекулярного полиэтилена со стиролом. Установлены основные закономерности протекания реакций радикальной сополимеризации в указанных системах в среде ароматических растворителей и доказано, что синтезированные продукты представляют собой привитые сополимеры, содержащие звенья стирола преимущественно в боковых цепях.

Произведена оценка низкотемпературных показателей летних и зимних дизельных топлив с новыми депрессорными присадками. Установлено, что сополимеры стирола с низкомолекулярным полиэтиленом, добавленные в дизельное топливо в количестве от 0,1 до 1,0% масс., позволяют снизить их  $T_3$  до минус 42 °С и обеспечить депрессию ПТФ до 21 °С.

Использование сополимеров стирола в качестве депрессорной присадки к летним и зимним прямым дизельным топливам в количестве 0,5% масс. существенно снижает  $T_3$  топлива, что позволит без изменения фракционного состава дизельного топлива на базе летнего дизельного топлива сорта А получать межсезонные дизельные топлива сорта D и E, а на базе зимнего дизельного топлива сорта D возможно производство зимних дизельных топлив класса 0, 1, 2 (при подборе базового дизельного топлива с необходимой  $T_n$ ) с более высокой добавленной стоимостью.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Синюта В.Р., Орловская Н.Ф. Производство арктических дизельных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. 2017. № 9. С. 16–18. EDN: ZTMVLV.

2. Митусова Т.Н., Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Калинина М.В., Виноградова Н.Я. Современное состояние производства низкозастывающих дизельных топлив на заводах России // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2012. № 2. С. 6–8. EDN: OYQKPB.

3. Камешков А.В., Гайле А.А. Получение дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами (обзор) // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2015. № 29. С. 49–60. EDN: UDOGPB.

4. Боженков Г.В., Медведев Д.В., Рудякова Е.В., Губанов Н.Д. Каталитическая депарафинизация средних дистиллятов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. № 2. С. 349–359. DOI: 10.21285/2227-2925-2020-10-2-349-359. EDN: VQHOWV.

5. Кондрашев Д.О., Клейменов А.В., Гуляева Л.А., Хавкин В.А., Красильникова Л.А., Груданова А.И. [и др.]. Исследование эффективности процесса изодепарафинизации дизельного топлива с использованием цеолитсодержащего никель-молибденового катализатора // Катализ в промышленности. 2016. № 6. С. 14–22. EDN: XQXGIX.

6. Капустин В.М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. М.: КолосС, 2008. 230 с.

7. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. М.: Химия, 1990. 236 с.

8. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Л.: Химия, 1985. 312 с.

9. Данилов А.М. Отечественные присадки к дизельным

топливам // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2010. № 1. С. 9–13. EDN: KZVXEV.

10. Пат. № 2009172, Российская Федерация, С10L1/04, С10L1/18. Нефтяное топливо / Т.Ф. Овчинникова, В.Н. Лозинский, И.Я. Пережигина, Т.Н. Митусова, П.С. Дейнеко, Ф.В. Октябрьский [и др.]. Заявл. 10.02.1992; опубл. 15.03.1994.

11. Тертерян Р.А., Иванов В.И., Лившиц С.Д., Краснянская Г.Г. Депрессорная присадка к мазутам // Химия и технология топлив и масел. 1981. № 11. С. 42–44.

12. Иванов В.И., Храпов В.С., Душечкин А.П., Шапкина Л.Н. Соплимеры этилена с алкилметакрилатами как депрессорные присадки к дизельному топливу // Химия и технология топлив и масел. 1981. № 11. С. 41–42.

13. Létoffé J.M., Claudy P., Vassilakis D., Damin B. Antagonism between cloud point and cold filter plugging point depressants in a diesel fuel // Fuel. 1995. Vol. 74, no. 12. P. 1830–1833. DOI: 10.1016/0016-2361(95)80015-A.

14. Xu G., Xue Y., Zhao Z., Lian X., Lin H., Han S. Influence of poly (methacrylate-co-maleic anhydride) pour point depressant with various pendants on low-temperature flowability of diesel fuel // Fuel. 2018. Vol. 216. P. 898–907. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.06.126.

15. Башкатова С.Т. Присадки к дизельным топливам. М.: Химия, 1994. 250 с.

16. Яковлев Н.С., Агаев С.Г. Влияние физико-химических свойств депрессорных присадок на их эффективность в дизельных топливах // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2022. Т. 12. № 4. С. 612–619. DOI: 10.21285/2227-2925-2022-12-4-612-619. EDN: YBJNUE.

17. Савеленко В.Д., Ершов М.А., Махова У.А., Махмудова А.Э., Подлеснова, Низовцев А.В. [и др.]. Анализ



рынка топливных присадок в России и перспективы импортозамещения // Нефтегазохимия. 2023. N 2. С. 12–19. DOI: 10.24412/2310-8266-2023-2-12-19. EDN: ISUWWF.

18. Иванов В.И., Краснянская Г.Г., Октябрьский В.Ф., Ермакова Н.В. Получение депрессорной присадки к дизельному топливу сополимеризацией этилена с винилацетатом // Химия и технология топлив и масел. 1984. N 10. С. 12–14.

19. Артемьева Ж.Н., Дьячкова С.Г., Кузора И.Е., Забродина С.В. Утилизация отходов нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств – новый экологичный подход к товарным продуктам // Экология и промышленность России. 2020. Т. 24. N 12. С. 23–27. DOI: 10.18412/1816-0395-2020-12-23-27. EDN: UICMKV.

20. Пат. № 2137813, Российская Федерация, С10L1/18. Депрессорная присадка для нефти и нефте-

продуктов / Б.Г. Соколов, А.В. де Векки, Ю.П. Кобзев, Н.А. Митин, А.И. Терехов, В.Ф. Большаков [и др.]. Заявл. 06.01.1998; опубл. 20.09.1999.

21. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 407 с.

22. Берлин А.А. Об определении характеристической вязкости растворов полимеров // Высокомолекулярные соединения. 1966. Т. 8. N 8. С. 1336–1341.

23. Ivanova L.V., Makarov I.A., Primerova O.V., Burov E.A., Sorokina A.S., Koshelev V.N. Comparative study of the depressant-dispersant additives efficiency in diesel fuel // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2022. Т. 65. N 3. С. 60–66. DOI: 10.6060/ivkkt.20226503.6446. EDN: ORMIIF.

## REFERENCES

1. Sinyuta V.R., Orlovskaya N.F. Production of arctic diesel fuels. *Neftepererabotka i neftekhimiya*. 2017;9:16-18. (In Russian). EDN: ZTMVLV.

2. Mitusova T.N., Khavkin V.A., Gulyaeva L.A., Kalinina M.V., Vinogradova N.Ya. Low-freezing diesel fuels roduction. *Mir nefteproduktov. Vestnik neftyanykh kompanii*. 2012;2:6-8. (In Russian). EDN: OYPKPB.

3. Kameshkov A.V., Gaile A.A. Production of diesel fuels with improved low temperature properties (review). *Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)*. 2015;29:49-60. (In Russian). EDN: UDOGPB.

4. Bozhenkov G.V., Medvedev D.V., Rudyakova E.V., Gubanov N.D. Catalytic deparaffinization of middle distillates. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2020;10(2):349-359. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2020-10-2-349-359. EDN: VQH0WV.

5. Kondrashev D.O., Kleimenov A.V., Gulyaeva L.A., Khavkin V.A., Krasil'nikova L.A., Grudanova A.I., et al. Studies of the efficiency of diesel isodeparaffinization over a zeolite-containing nickel-molybdenum catalyst. *Catalysis in Industry*. 2016;6:14-22. (In Russian). EDN: XQXGIX.

6. Kapustin V.M. *Oil and alternative fuels with additives*. Moscow: KolosS; 2008, 232 p. (In Russian).

7. Terteryan R.A. *Depressant additives for oils, fuels, and lubricants*. Moscow: Khimiya; 1990, 238 p. (In Russian).

8. Kuliyeu A.M. *Chemistry and technology of additives for oils and fuels*. Leningrad: Khimiya; 1985, 312 p. (In Russian).

9. Danilov A.M. Domestic additives to diesel fuels. *Mir nefteproduktov. Vestnik neftyanykh kompanii*. 2010;1:9-13. (In Russian). EDN: KZVXEY.

10. Ovchinnikova T.F., Lozinskij V.N., Perezhigina I.Ja., Mitusova T.N., Dajenko P.S., Oktjabr'skij F.V., et al. *Petroleum Fuel*. Patent RF, no. 2009172; 1994. (In Russian).

11. Terteryan R.A., Ivanov V.I., Livshits S.D., Krasnyanskaya G.G. Depressant additive for fuel oils. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 1981;11:42-44. (In Russian).

12. Ivanov V.I., Kharapov V.S., Dushechkin A.P., Shapkina L.N. Ethylene copolymers with alkyl methacrylates as depressant additives for diesel fuel. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 1981;11:41-42. (In Russian).

13. Létoffé J.M., Claudy P., Vassilakis D., Damin B. Antagonism between cloud point and cold filter plugging point depressants in a diesel fuel. *Fuel*. 1995;74(12):1830-1833. DOI: 10.1016/0016-2361(95)80015-A.

14. Xu G., Xue Y., Zhao Z., Lian X., Lin H., Han S. Influence of poly (methacrylate-co-maleic anhydride) pour point depressant with various pendants on low-temperature flowability of diesel fuel. *Fuel*. 2018;216:898-907. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.06.126.

15. Bashkatova S.T. *Additives for diesel fuels*. Moscow: Khimiya; 1994, p. 256. (In Russian).

16. Yakovlev N.S., Agaev S.G. Influence of physicochemical properties of depressor additives on their performance in diesel fuels. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2022;12(4):612-619. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2022-12-4-612-619. EDN: YBJNUE.

17. Savelenko V.D., Ershov M.A., Makhova U.A., Makhmudova A.E., Podlesnova E.V., Nizovtsev A.V., et al. Analysis of the fuel additives market in russia and prospects for import substitution. *Oil & Gas Chemistry*. 2023;2:12-19. (In Russian). DOI: 10.24412/2310-8266-2023-2-12-19. EDN: ISUWWF.

18. Ivanov V.I., Krasnyanskaya G.G., Oktyabr'sky V.F., Ermakova N.V. Production of a depressant additive for diesel fuel by copolymerization of ethylene with vinyl acetate. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 1984;10:12-14. (In Russian).

19. Artemyeva Zh.N., D'yachkova S.G., Kuzora I.E., Zabrodina S.V. Recycling of waste from oil refining and petrochemical industries - a new, eco-friendly approach to commercial products. *Ecology and Industry of Russia*. 2020;24(12):23-27. (In Russian). DOI: 10.18412/1816-0395-2020-12-23-27. EDN: UICMKV.

20. Sokolov B.G., de Vekki A.V., Kobzev J.P., Mitin N.A., Terekhov A.I., Bol'shakov V.F., et al. *Depressant for petroleum and petroleum products*. Patent RF, no. 2137813; 1999. (In Russian).

21. Kalabin G.A., Kanitskaya L.V., Kushnarev D.F. *Quantitative NMR spectroscopy of natural organic raw materials and their processing products*. Moscow: Khimiya; 2000, 407 p. (In Russian).

22. Berlin A.A. On the determination of intrinsic viscosity of polymer solutions. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*. 1966;8(8):1336-1341. (In Russian).

23. Ivanova L.V., Makarov I.A., Primerova O.V., Burov E.A., Sorokina A.S., Koshelev V.N. Comparative study of the depressant-dispersant additives efficiency in diesel fuel. *ChemChemTech*. 2022;65(3):60-66. DOI: 10.6060/ivkkt.20226503.6446. EDN: ORMIIF.

**ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ**

**Гоненко Николай Павлович,**  
аспирант,  
Иркутский национальный исследовательский  
технический университет,  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,  
Российская Федерация,  
✉ kolya.gonenko@yandex.ru  
<https://orcid.org/0009-0006-1548-429X>

**Раскулова Татьяна Валентиновна,**  
д.х.н., доцент, заведующий кафедрой,  
Ангарский государственный  
технический университет,  
665835 г. Ангарск, ул. Чайковского, 60,  
Российская Федерация,  
raskulova@list.ru  
<https://orcid.org/0000-0003-2367-8204>

**Каницкая Людмила Васильевна,**  
д.х.н., профессор, профессор,  
Байкальский государственный университет,  
664003, г. Иркутск, ул. Ленина, 11,  
Российская Федерация,  
kanlv@mail.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-3028-3668>

**Кузора Игорь Евгеньевич,**  
к.т.н., доцент,  
Ангарский государственный  
технический университет,  
665835 г. Ангарск, ул. Чайковского, 60,  
Российская Федерация,  
kuzoraie@anhk.rosneft.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-7039-2017>

**Коновалов Николай Петрович,**  
д.т.н., профессор, заведующий кафедрой,  
Иркутский национальный исследовательский  
технический университет,  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,  
Российская Федерация,  
knp@istu.edu  
<https://orcid.org/0000-0001-6786-2711>

**INFORMATION ABOUT THE AUTHORS**

**Nikolai P. Gonenko,**  
Postgraduate Student,  
Irkutsk National Research Technical University,  
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,  
Russian Federation,  
✉ kolya.gonenko@yandex.ru  
<https://orcid.org/0009-0006-1548-429X>

**Tatyana V. Raskulova,**  
Dr. Sci. (Chemistry), Associate Professor,  
Head of the Department,  
Angarsk State Technical University,  
60, Tchaikovsky St., Angarsk, 665835,  
Russian Federation,  
raskulova@list.ru  
<https://orcid.org/0000-0003-2367-8204>

**Lyudmila V. Kanitskaya,**  
Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Professor,  
Baikal State University,  
11, Lenin St., Irkutsk, 664003,  
Russian Federation,  
kanlv@mail.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-3028-3668>

**Igor E. Kuzora,**  
Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor,  
Angarsk State Technical University,  
60, Tchaikovsky St., Angarsk, 665835,  
Russian Federation,  
kuzoraie@anhk.rosneft.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-7039-2017>

**Nikolai P. Konovalov,**  
Dr. Sci. (Chemistry), Professor,  
Head of the Department,  
Irkutsk National Research Technical University,  
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,  
Russian Federation,  
knp@istu.edu  
<https://orcid.org/0000-0001-6786-2711>

**Вклад авторов**

Н.П. Гоненко – проведение исследования, формальный анализ, визуализация, написание черновика рукописи.  
Т.В. Раскулова – разработка концепции, разработка методологии, формальный анализ, проведение исследования, научное руководство, валидация результатов, редактирование рукописи.  
Л.В. Каницкая – курирование данных, проведение исследования, валидация результатов, редактирование рукописи.  
И.Е. Кузора – курирование данных, формальный анализ, предоставление ресурсов, валидация результатов, редактирование рукописи.  
Н.П. Коновалов – курирование данных, валидация результатов, редактирование рукописи.

**Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.*

**Информация о статье**

*Поступила в редакцию 05.05.2025.  
Одобрена после рецензирования 15.06.2025.  
Принята к публикации 18.09.2025.*

**Contribution of the authors**

Nikolai P. Gonenko – investigation, formal analysis, visualization, writing – original draft.  
Tatyana V. Raskulova – conceptualization, methodology, formal analysis, investigation, supervision, validation, editing.  
Lyudmila V. Kanitskaya – data curation, investigation, validation, editing.  
Igor E. Kuzora – data curation, formal analysis, resources, validation, editing.  
Nikolai P. Konovalov – data curation, validation, editing.

**Conflict of interest**

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.*

**Information about the article**

*The article was submitted 05.05.2025.  
Approved after reviewing 15.06.2025.  
Accepted for publication 18.09.2025.*