

ВЛИЯНИЕ ДЛИНОЦЕПНЫХ АЛКАНОВ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Мельчаков Д.А., Прошкин С.Е., Гавголенко Н.В., Бурюкин Ф.А.
Научный руководитель – д.х.н., профессор Твердохлебов В.П.

Сибирский федеральный университет

Требования по эксплуатации транспорта в любое время года заставляют особо внимательно подходить к вопросу производства зимних дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами.

В отличие от бензинов в состав дизельных топлив входят высокомолекулярные парафиновые углеводороды нормального строения, имеющие достаточно высокие температуры плавления. Понижение температуры приводит к выпадению n-парафинов из топлива в виде кристаллов различной формы, и топливо мутнеет. Протекание этого процесса приводит к забивке топливной аппаратуры кристаллами парафинов.

Температура помутнения регламентируется нормативными документами на дизельные топлива и характеризует нижний температурный предел применения топлива. В Техническом регламенте «О требованиях к автомобильному и авиационному бензинам, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» (утверждён Постановлением Правительства РФ от 27.02.2008г. № 118) низкотемпературные свойства оцениваются по показателю предельной температуры фильтруемости, аналогично CFPP, принятого в странах Европейского сообщества и в США.

Для дизельных топлив требуемые показатели низкотемпературных характеристик достигаются в результате снижения содержания высококипящих парафинов нормального строения.

Таким образом, изучение влияния n-парафинов на низкотемпературные свойства с целью определения эффективной технологии получения зимних сортов дизельных топлив является весьма актуальной задачей, особенно в условиях использования этих видов топлива в северных районах Красноярского края.

Задачи исследования:

1. Определить влияние различных групп n-парафинов на низкотемпературные свойства дизельных топлив.
2. Оценить влияние содержания ароматических углеводородов на свойства дизельных топлив.

В качестве объектов для исследования использовали летние сорта дизельных топлив, которые получают из прямогонной дизельной фракции, без вовлечения в технологии улучшения низкотемпературных характеристик, и без существенного изменения индивидуального состава, что позволяет более точно оценить влияние n-парафинов дизельного топлива различных производителей.

Для работы были взяты следующие **образцы** дизельных топлив:

- 1 - компонент ДТ Сургутского ЗСК;
- 2 – летнее ДТ ОАО «Сибнефть – Омский НПЗ»;
- 3 – ДТл ЭЧ (экологически чистое) ОАО «Ачинский НПЗ ВНК»;
- 4 – ДТл ОАО «Ачинский НПЗ ВНК»;
- 5 – ДТ ОАО «Ачинский НПЗ ВНК» утяжеленного фракционного состава (сырье для компаундирования ДТ различных марок).

Для реализации задач исследования были задействованы приборы и оборудование института Нефти и Газа, а также ЦКП СФУ «Научно-исследовательские методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья».

Для выполнения поставленных задач были проведены экспериментальные исследования физико-химических свойств дизельных топлив, а также определен индивидуальный углеводородный состав образцов.

Таблица 2. Физико-химические свойства исследуемых образцов ДТ.

Наименование показателей	Значения показателей для образцов ДТ				
	1	2	3	4	5
Температура помутнения, °С	-6	-5	-5	-5	+4,5
Температура застывания, °С	-16	-15,1	-12	-10	+4
Плотность при 20°С, кг/м	813,1	838,1	835,3	839,4	856,8
Вязкость при 20°С, мм /с	2,41	4,1	5,206	5,04	5,45
Фракционный состав:	Выкипает при температуре, °С				
50%	220	265,5	279	277	324
96%	357	353,5	360	351	360
ΣC_{H-II} , % масс	20,38	20,31	22,2	21,0	26,6
Суммарное содержание n-алканов, % масс.					
C_{12-15}	58,79	55,27	38,00	45,91	5,76
C_{16-21}	35,10	41,34	53,50	48,33	78,17
C_{22} и >	6,11	3,39	8,50	5,76	16,07
$k1 = \Sigma C_{12-15} / \Sigma C_{16-21}$	1,67	1,34	0,71	0,95	0,07
$k2 = \Sigma C_{22} \text{ и } > / \Sigma C_{16-21}$	0,17	0,08	0,16	0,12	0,21
$K = k1/k2$	9,64	16,30	4,47	7,98	0,36
K/C_{H-II}	1,69	1,70	2,03	1,21	0,04
Анилиновая точка t_{AT} , °С	66,5	63,8	67,5	67,5	76,5

Из полученных результатов было определено, что распределение n-парафинов в топливе неравномерно, максимум распределения по молекулярной массе приходится на n-парафины C_{15-16} . В качестве примера на рис. 2 представлено распределение n-парафинов в образце №4.

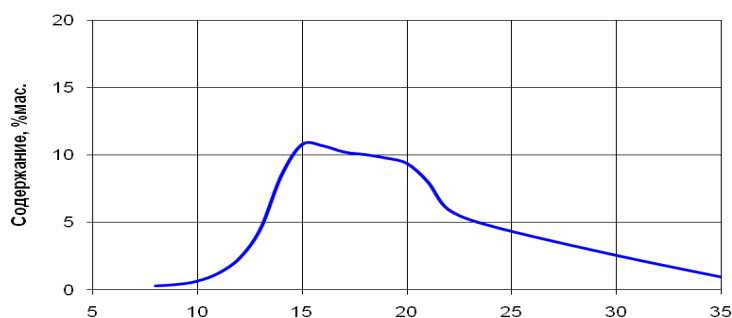


Рис. 2. Распределение n-парафиновых углеводородов в образце № 4.

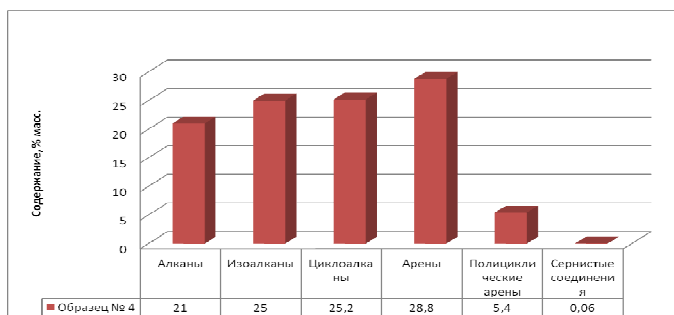
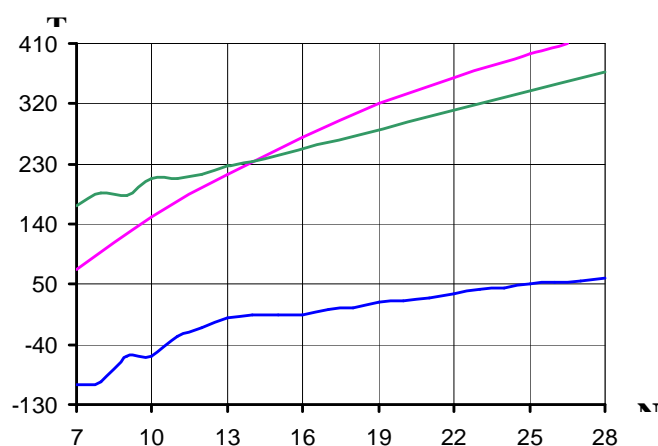


Рис 3. график группового углеводородного состава образца №4

Также для образца №4 на рис. 3 приведен график группового углеводородного состава.

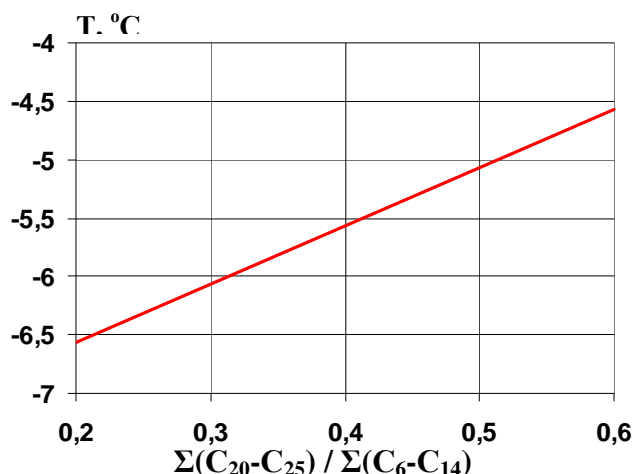
Наибольшее влияние на температуру помутнения оказывают н-парафины $C_{20}-C_{25}$ (рис. 4). Даже при небольшом содержании таких углеводородов температура помутнения резко повышается. Например, с введением 1% н-парафина C_{24} , она повышается с -72 до $0^{\circ}C$.

Рис. 4. Зависимость температуры жидкого состояния (1), кипения (2) и кристаллизации (3) парафинов нормального строения от числа N атомов углерода в молекуле.



Таким образом, исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что температура помутнения дизельного топлива зависит не столько от количества н-парафинов, сколько от их распределения по молекулярным массам и соотношений с углеводородами изостроения, низкоплавких н-парафинов C_6-C_{14} (рис. 5) и ароматическими углеводородами, которые являются растворителями длиноцепных н-парафинов.

Рис. 5. Зависимость температуры помутнения дизельного топлива от соотношения сумм н-парафинов $C_{20}-C_{25}$ и низкоплавких C_6-C_{14} .



Нами введены коэффициенты k_1 и k_2 , учитывающие соответственно распределение в дизельных топливах низкоплавких $C_{12}-C_{15}$ и высокоплавких C_{22} и $>$ н-парафинов относительно базовых $C_{16}-C_{21}$ (см. табл. 2), и позволяющие наряду с суммарным содержанием н-парафинов $C_{н-П}$ оценить влияние н-парафинов на низкотемпературные свойства дизельных топлив.

Установлена взаимосвязь между температурой застывания дизельных топлив и комплексной величиной $[(k_1/k_2)/C_{н-П}]$: с ростом величины $[(k_1/k_2)/C_{н-П}]$ температура застывания топлива понижается (рис. 6).

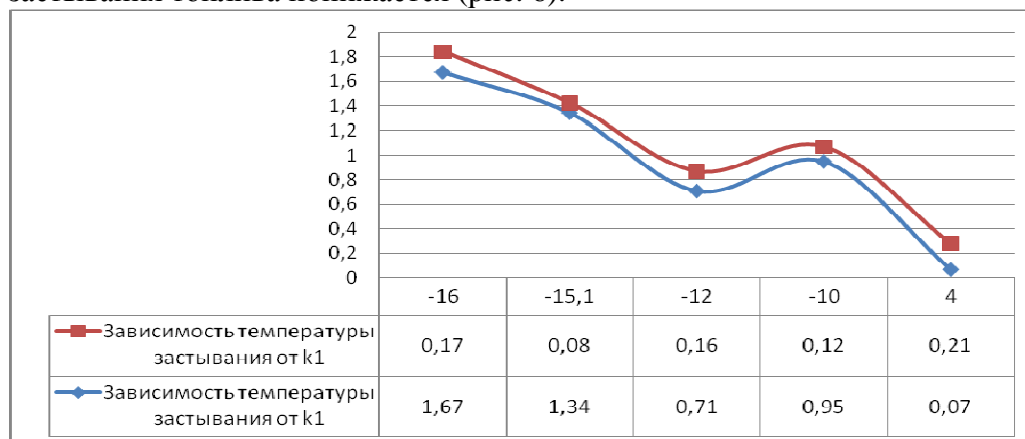


Рис. 6. Зависимость температуры застывания от коэффициентов k_1 , k_2 .

Следует отметить, что наиболее высокую температуру помутнения имеют дизельные топлива с самыми низкими значениями комплексной величины $[(k_1/k_2)/C_{н-П}]$. Кроме того, по данным табл. 1 эти дизельные топлива можно отнести к более утяжеленным по фракционному составу (образец 5).

Данные табл. 1 также показывают, что, в общем, уменьшение анилиновой точки, а, следовательно, увеличение содержания ароматических углеводородов (являющихся растворителями для н-парафинов), приводит к понижению температуры застывания дизельных топлив.

На основании проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. Низкотемпературные показатели дизельных топлив определяются содержанием в них парафиновых углеводородов и фракционным составом;
2. Увеличение доли парафиновых углеводородов с C_{22} и $>$ относительно н-парафинов с C_{16-21} приводит к ухудшению низкотемпературных свойств;
3. Утяжеление фракционного состава дизельных топлив также ухудшает низкотемпературные характеристики;
4. Содержание ароматических углеводородов в дизельном топливе улучшает низкотемпературные характеристики, так как арены являются растворителями высококипящих н-парафинов. Однако, необходимо отметить, что полициклические арены в двигателе полностью не сгорают и в виде смолистых отложений оседают на стенках камеры сгорания, поршне, форсунках, что отражается на ресурсе работы двигателя.

Таким образом, при создании оптимальной композиции летнего дизельного топлива, соответствующего нормам ГОСТ 305, необходимо учитывать максимально допустимые значения соотношений н-парафинов с различной длиной цепи, а также содержание парафиновых и моноциклических углеводородов. Следовательно, максимальная депрессия температур помутнения и застывания достигается в результате

снижения содержания высококипящих н-парафинов при оптимальном содержании низкокипящих н-парафинов и моноциклических ароматических углеводородов.