

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 420 (2016), 93 – 98

UDC 665.753.4

S.S. Kozhabekov, G.K. Kussainova

JSC "Kazakh-British Technical University", Almaty

E-mail: skozhabekov.49@mail.ru

**THE PHYSICOCHEMICAL AND LOW TEMPERATURE
PROPERTIES OF SUMMER DIESEL FUELS**

Abstract. The production of diesel fuel used by tens of parameters and characteristics of oil products. Particular attention is given to n-paraffins, namely - the summer diesel fuel is different from most of the winter concentration of so-called long-chain paraffin molecules which are already beginning to crystallize at positive temperatures. It is known that domestic fuel is made from paraffin oils. The distribution of n-paraffins in the diesel fuel affects both physical and chemical, and the low temperature properties of the fuel.

The aim is to determine the physico-chemical and low temperature properties of diesel fuel. The samples of diesel fuel are taken from refineries of the Republic of Kazakhstan.

Such properties as density, viscosity, cloud point and pour point were studied. The results showed that the fuels from different refineries are markedly different properties. Using the data of the chromatographic analysis there have introduced coefficients showing the distribution of low-melting and high-melting n-paraffins relative to medium melting paraffins.

Keywords: diesel fuel, n-paraffin, low temperature properties, pour point, chromatographic analysis.

С.С. Кожабеков, Г.К. Куסיнова

АО "Казахстанско-Британский технический университет", г. Алматы

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ
СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА МАРКИ "Л"**

Аннотация. В производстве дизельного топлива используются десятки параметров и характеристик этого продукта нефтепереработки. Особое внимание уделяется n-парафинам, а именно – летнее дизельное топливо отличается от зимнего большей концентрацией так называемых длинноцепочных молекул парафинов, которые начинают кристаллизоваться уже при положительных температурах. Известно, что отечественное топливо производится из парафинистых нефтей. Распределение n-парафинов в дизельных топливах оказывает влияние как на физико-химические, так и на низкотемпературные свойства топлива.

Целью работы является определение физико-химических и низкотемпературных свойств летних дизельных топлив. В качестве образцов дизельных топлив взяли топлива с НПЗ Республики Казахстан.

Изучены такие свойства, как: плотность, вязкость, температура помутнения и застывания. Результаты показали, что топлива разных НПЗ заметно отличаются свойствами. Используя данные хроматографического анализа, ввели коэффициенты, показывающие распределение низкоплавких и высокоплавких n-парафинов относительно среднеплавких. Отношение этих коэффициентов показывает влияние n-парафинов на низкотемпературные свойства дизельных топлив.

Ключевые слова: дизельное топливо, n-парафин, низкотемпературные свойства, температура застывания, хроматографический анализ.

Дизельные двигатели приобрели широкое применение благодаря тому, что в силу особенностей рабочего процесса они на 25-30% экономичнее бензиновых двигателей [1]. Эксплуатационные требования к дизельным топливам (ДТ):

- бесперебойная подача топлива в систему питания двигателя;
- обеспечение хорошего смесеобразования;
- отсутствие коррозии и коррозионных износов;
- минимальное образование отложений в выпускном тракте, камере сгорания, на игле и распылителе форсунки;
- сохранение качества при хранении и транспортировке. Наиболее важными эксплуатационными свойствами дизельного топлива являются его испаряемость, воспламеняемость и низкотемпературные свойства.

Испаряемость топлива определяется фракционным составом. При облегчении топлива ухудшается пуск дизелей, так как легкие фракции имеют худшую по сравнению с тяжелыми фракциями самовоспламеняемость.

Воспламеняемость ДТ характеризует его способность к самовоспламенению в камере сгорания.

При низких температурах высокоплавкие углеводороды, прежде всего нормальные парафины, кристаллизуются. По мере понижения температуры дизельное топливо проходит через три стадии; вначале мутнеет, затем достигает так называемого предела фильтруемости и, наконец, застывает. Связано это с тем, что сначала в топливе появляются разрозненные кристаллы, которые оседают на фильтрах и ухудшают подачу топлива. При дальнейшем охлаждении теряется подвижность нефтепродуктов вследствие образования из кристаллизующихся углеводородов каркаса [3-5].

Показатели, характеризующие начало кристаллизации углеводородов в топливе и потерю их подвижности, стандартизованы.

Температурой помутнения называют температуру, при которой топливо теряет прозрачность в результате выпадения кристаллов углеводородов и льда.

Температурой застывания называют температуру, при которой ДТ теряет подвижность, что определяют в стандартном приборе, наклоненно под углом 45° к горизонтали, в течение 1 мин.

Низкотемпературные свойства ДТ могут быть улучшены путем добавления присадок-депрессаторов.

Экспериментальная часть

Для исследования влияния синтезированных депрессорных присадок на низкотемпературные свойства дизельного топлива летнего нами были отобраны представительные пробы дизельного топлива с ТОО "Атырауский нефтеперерабатывающий завод", ТОО "Павлодарский нефтехимический завод" (ПНХЗ) и ТОО "ПетроКазахстан Ойл Продактс" (ПКОП).

Изучены физико-химические и низкотемпературные свойства летних дизельных топлив (ДТ). Некоторые физико-химические показатели ДТ, предусмотренные ГОСТ и ТУ, представлены в таблице 1. Здесь же представлены данные по таким низкотемпературным свойствам нефтепродуктов, как температура застывания и температура помутнения.

Таблица 1 - Физико-химические характеристики дизельных топлив.

Наименование показателей	По ГОСТ 305 для ДТ марки "Л"	Значения показателей для образцов ДТ		
		ДТ АНПЗ	ДТ ПНХЗ	ДТ ПКОП
Температура помутнения, °С	-5	-2	-7	0
Температура застывания, °С	-10	-9	-12	-6
Плотность при 20°С, кг/см ³	≤860	810	835	808
Вязкость при 20°С, мм ² /с	3,0-6,0	3,49	4,03	3,93

Распределение n-алканов в ДТ определяли на хроматографе SIMDIS «Perkin Elmer» USA. На рисунках 1-3 приводятся данные хроматографического анализа.

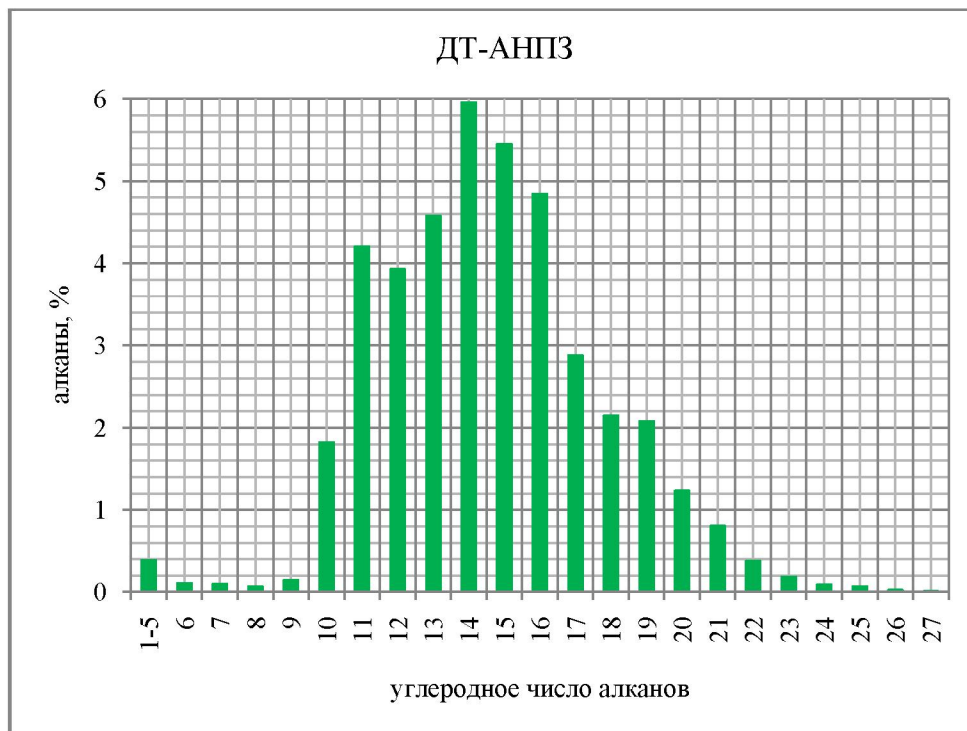


Рисунок 1 – Распределение алканов в ДТ -АНПЗ

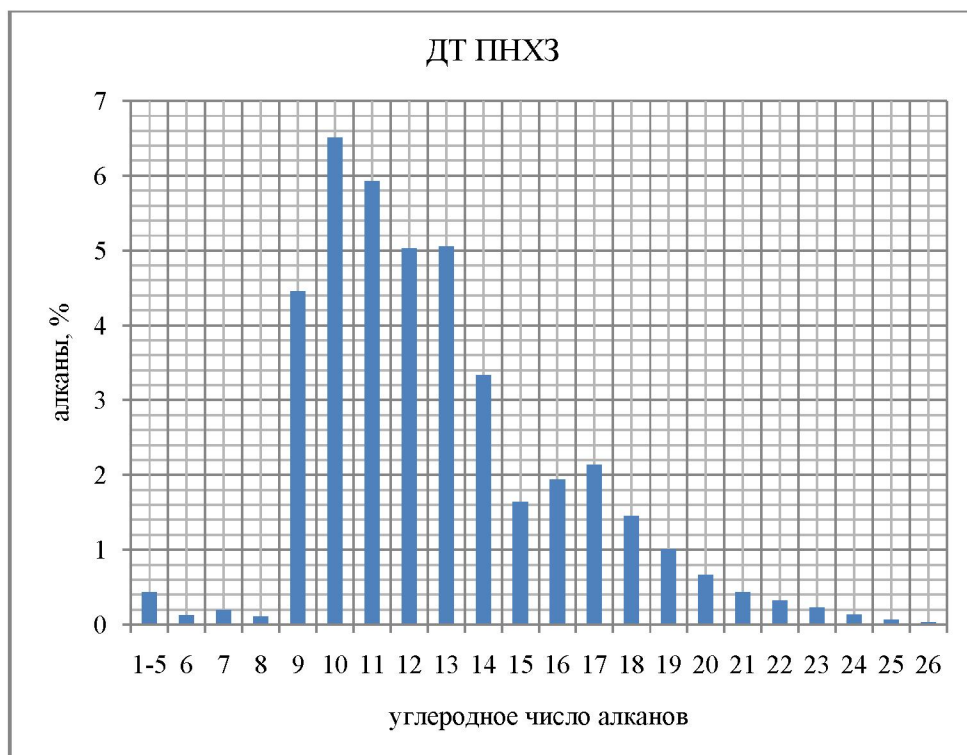


Рисунок 2 – Распределение алканов в ДТ -ПНХЗ

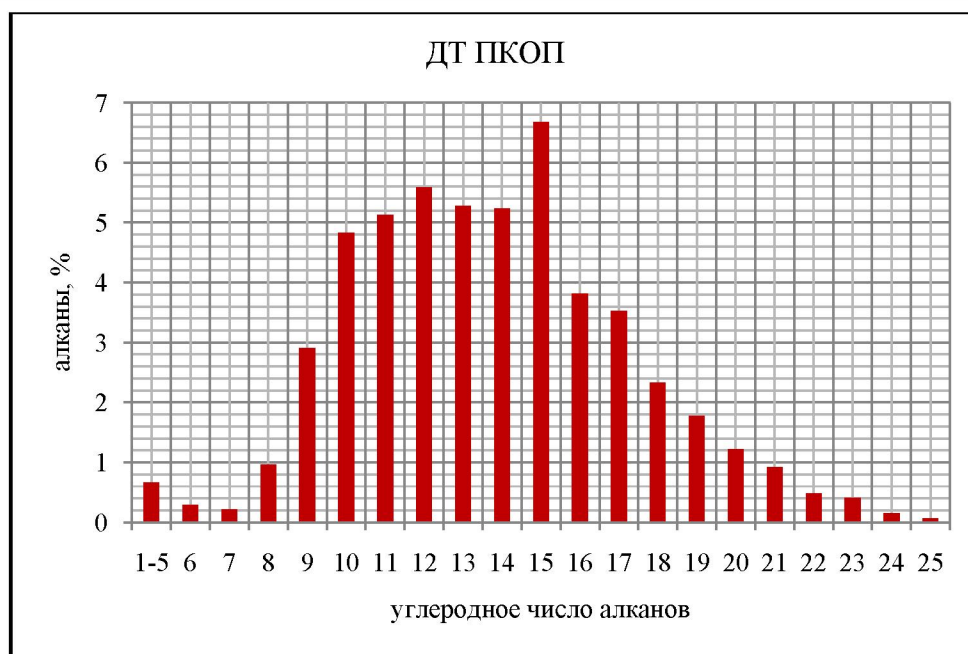


Рисунок 3 – Распределение алканов в ДТ -ПКОП

Из рисунков видно, что представленные образцы ДТ имеют различное распределение н-парафинов, что отражается на их низкотемпературных свойствах. При этом надо отметить, что ДТ ПКОП содержит большее количество твердоплавких парафинов, и это отражается на исходных данных по температуре застывания ДТ, которое гораздо выше, чем у ДТ ПНХЗ и АНПЗ.

В таблице 2 приводятся данные хроматографического анализа по распределению сумм относительно низкоплавких C_{6-17} , среднеплавких (базовых) C_{18-21} и высокоплавких $C_{22 и >}$ н-парафинов.

Введены коэффициенты k_1 и k_2 , учитывающие соответственно распределение в ДТ низкоплавких C_{6-17} и высокоплавких $C_{22 и >}$ н-парафинов относительно базовых C_{18-21} , и позволяющие наряду с суммарным содержанием н-парафинов $C_{н-П}$ оценить влияние н-парафинов на низкотемпературные свойства ДТ. Установлена взаимосвязь между температурой застывания ДТ и комплексной величиной $[K/C_{н-П}]$: с ростом величины $[K/C_{н-П}]$ температура застывания топлива понижается [6].

Таблица 2 - Дополнительные показатели физико-химических свойств ДТ.

Образцы ДТ	t_3 ДТ, °С	$\sum C_{н-П}^*$, % масс	Суммарное содержание н-алканов, % масс.			$k_1 = \frac{\sum C_{6-17}}{\sum C_{18-21}}$	$k_2 = \frac{\sum C_{22 и >}}{\sum C_{18-21}}$	$K = k_1/k_2$	$K/C_{н-П}$
			C_{6-17}	C_{18-21}	$C_{22 и >}$				
ПНХЗ	-12	40,76	89,4	8,7	1,9	10,28	0,22	46,7	1,15
АНПЗ	-9	30,6	78	19	3	4,1	0,16	25,6	0,84
ПКОП	-6	51,83	85,8	12	2,2	7,1	0,18	39,4	0,76

По данным таблицы 1 и 2 можно отметить, что наиболее высокую температуру помутнения имеют дизельные топлива с самыми низкими значениями комплексной величины $[K/C_{н-П}]$. В нашем случае значения комплексной величины увеличиваются в таком порядке ДТ ПКОП < ДТ АНПЗ < ДТ ПНХЗ.

Выводы

По данным таблиц 1-2 и рисунков 1-3 можно сделать вывод, что низкотемпературные показатели ДТ определяются содержанием в них н-парафиновых углеводородов: с увеличением общего содержания н-парафиновых углеводородов в ДТ, увеличением доли н-парафиновых

углеводородов с C_{22} и > относительно n-парафинов с C_{16-21} низкотемпературные свойства дизельных топлив ухудшаются.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Митусова Т.Н., Полина Е.В., Калинина М.В. Современные дизельные топлива и присадки к ним, М.: Техника, 2002, 64 с.
- [2] Тергерян Р. А., Башкатова С. Т. Депрессорные присадки к дизельным топливам, М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987, 67 с.
- [3] Кондрашев Д.О., Фоломеева А.Г., Кондрашева Н.К. Исследование влияния депрессорных присадок на низкотемпературные свойства дизельных топлив, Башкирский химический журнал, 2002, Том 9, № 4, с. 42-44.
- [4] С.Г. Агаев, А.М. Глазунов, С.В. Гульятеев, Н.С. Яковлев. Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив: Монография, Тюмень: ТюмГНГУ, 2009, 145 с.
- [5] Данилов А.М. Разработка и применение присадок к топливам в 2006–2010 гг., Химия и технология топлив и масел, 2011, № 6, с. 41-51.
- [6] Гульятеев С.В., Глазунов А.М., Дрогалев В.В., Агаев С.Г. Физико-химические и низкотемпературные свойства дизельного топлива западной сибирей, Успехи современного естествознания, 2005, № 7, с. 52-53.
- [7] Кемалов, Р.А. Улучшение низкотемпературных свойств нефтяных топлив, Вестник Казанского технологического университета, 2010, № 8, с. 423.
- [8] Holder G.A., Winkler J. Wax crystallization from distillate fuels I: cloud and pour point phenomena exhibited by solutions of binary n-paraffins mixtures, J. Inst. Pet., 1965.- V. 51 (499).- p. 228-234.
- [9] Holer G.A., Winkler J. Wax crystallization from distillate fuels II: mechanism of pour depression, J. Inst. Pet., 1965.- V.51 (499).-p. 235-252.
- [10] Pedersen, K. S.; Rasmussen, H. P. Influence of wax inhibitors on wax appearance temperature, pour point and viscosity of waxy crude oils, Energy Fuels, 2003.- V.17.- p. 321–328.
- [11] Глазунов Г. М., Гульятеев С. В., Агаев С. Г. Влияние природы депрессорных присадок на их эффективность в дизельных топливах, Материалы конференции «Успехи современного естествознания», 2005, № 7, с. 50-52.
- [12] ГОСТ Р 52368-2005 Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. Введ. 30.08.2005 с поправками (ИУС 6-2006, 1-2007, 10-2007, 12-2008). М.: Стандартинформ, 2009, 35 с.
- [13] ГОСТ Р 55475-2013 Топливо дизельное зимнее и арктическое депарафинированное. Технические условия. Введ. 01.07.2014. М.: Стандартинформ, 2013, 9 с.
- [14] Иовлева Е.Л., Захарова С.С., Лебедев М.П., Попова Л.И. Перспективы улучшения низкотемпературных характеристик фракций дизельного топлива, Вестник Саратовского государственного технического университета, 2013, Т. 2, № 2с (71), с 116-120.]
- [15] Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products, 2011, ASTM International: Conshohocken, PA.
- [16] Standard Test Method for Filterability of Diesel Fuels by Low-Temperature Flow Test (LTFT), 2010, ASTM International: Conshohocken, PA.
- [17] Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels, 2010, ASTM International: Conshohocken, PA.
- [18] Митусова Т.Н., Сафонова Е.Е., Брагина Г.А., Бармина Л.В. Дизельные топлива и присадки, допущенные к применению в 2001-2004 гг., Нефтепереработка и нефтехимия, 2006, № 1, с. 12-14.
- [19] Davis G.H.B., Blackwood A.J. Improved Paraffin-Base Lubricating Oils, Industrial and engineering chemistry, 1931. - V. 23, №. 12. - p. 1452-1458.
- [20] Б. А. Энглин. Применение жидких топлив при низких температурах, М.: Химия, 1980, 208 с.
- [21] С.С. Кожобеков, Г.К. Куайнова, В.М. Таукенова Разработка полимерных депрессорных присадок эмульсионного типа, Материалы IX международной научно-практической конференции «Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии», г. Нижнекамск, 2016, с.54-55.

REFERENCES

- [1] Mitusova T.N., Polina E.V., Rflinina M.V. Sovremennyye dizel'nye topliva b prisadki k nim, M.: Technika, 2002, 64s.
- [2] Terteryan R.A., Bashkatova S.T. Depressomye prisadki k dizelnym toplivam, M.: TsNIITEneftekhim, 1987, 67s.
- [3] Kondrashev D.O., Folomeeva A.G., Kondrasheva N.K. Issledovanie vliyaniya depressornykh prisadok na nizkotemperaturnyye svoystva dizel'nykh topliv, Bashkirskii himicheskii zhurnal, 2002, Tom 9, №4, s. 42-44 (in Russ.).
- [4] Agaev S.G. Uluchshenie nizkotemperaturnykh svoystv dizel'nykh topliv: Monografiya, Tumen' : TumGNGU, 2009, 145s (in Russ.).
- [5] Danilov A.M. Razrabotka i primeneniye prisadok k toplivam v 2006-2010 g.g., Himiya i tehnologiya topliv i masel, 2011, № 6, s. 41-51 (in Russ.).
- [6] Gul'tyaev S.V., Glazunov A.M., Drogalev V.V., Agaev C.G. Fiziko-himicheskie i nizkotemperaturnyye svoystva dizel'nogo topliva zapadnoy sibiriy, Uspеhi sovremennogo estestvoznaniya, 2005, № 7, s. 52-53 (in Russ.).
- [7] Kemalov, R.A. Uluchsheniye nizkotemperaturnykh svoystv nefljanykh topliv, Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta, 2010, № 8, c. 423 (in Russ).
- [8] Holder G.A., Winkler J. Wax crystallization from distillate fuels I: cloud and pour point phenomena exhibited by solutions of binary n-paraffins mixtures, J. Inst. Pet., 1965, V. 51 (499), p. 228-234 (in Eng).

- [9] Holer G.A., Winkler J. Wax crystallization from distillate fuels II: mechanism of pour depression, J. Inst. Pet., 1965, V.51 (499), p. 235-252 (in Eng).
- [10] Pedersen, K. S.; Ronningsen, H. P. Influence of wax inhibitors on wax appearance temperature, pour point and viscosity of waxy crude oils, Energy Fuels, 2003, V.17, p. 321–328 (in Eng).
- [11] Glazunov G. M., Gull'tjaev S. V., Agaev S. G. Vlijanie prirody depressornyh prisadok na ih jeffektivnost' v dizel'nyh toplivah, Materialy konferencii «Uspehi sovremennogo estestvoznaniya», 2005, № 7, с. 50-52 (in Russ).
- [12] GOST R 52368-2005 Topливо dizel'noe EVRO. Tehnicheskie uslovija. Vved. 30.08.2005 s Popravkami (IUS 6-2006, 1-2007, 10-2007, 12-2008). M.: Standartinform, 2009, 35 s (in Russ).
- [13] GOST R 55475-2013 Topливо dizel'noe zimnee i arkticheskoe deparafinirovanoe. Tehnicheskie uslovija. Vved. 01.07.2014. M.: Standartinform, 2013, 9 s (in Russ).
- [14] Iovleva E.L., Zaharova S.S., Lebedev M.P., Popova L.I. Perspektivy uluchsheniya nizkotemperaturnyh karakteristik frakcij dizel'nogo topliva, Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tehniceskogo universiteta, 2013, T. 2, № 2с (71), с 116-120 (in Russ).
- [15] Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products, 2011, ASTM International: Conshohocken, PA.
- [16] Standard Test Method for Filterability of Diesel Fuels by Low-Temperature Flow Test (LTFT), 2010, ASTM International: Conshohocken, PA.
- [17] Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels, 2010, ASTM International: Conshohocken, PA.
- [18] Mitusova T.N., Safonova E.E., Bragina G.A., Barmina L.V. Dizel'nye topliva i prisadki, dopushhennye k primeneniju v 2001-2004 gg., Neftepererabotka i neftehimija, 2006, № 1, с. 12-14 (in Russ).
- [19] Davis G.H.B., Blackwood A.J. Improved Paraffin-Base Lubricating Oils, Industrial and engineering chemistry, 1931. - V. 23, № 12. - p. 1452-1458 (in Eng).
- [20] B. A. Jenglin. Primenenie zhidkih topliv pri nizkih temperaturah, M.: Himija, 1980, 208 s.
- [21] S.S. Kozhabekov, G.K. Kusainova, V.M. Taukenova Razrabotka polimernyh depressornyh prisadok jemul'sionnogo tipa, Materialy IX mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Sovremennoe sostojanie i perspektivy innovacionnogo razvitiya neftehimii», Nijnekamsk, 2016, s.54-55 (in Russ.).

С.С. Кожабеков, Г.К. Кусайнова

Қазақ-Британ Техникалық университеті, Алматы қ.

ЖАЗДЫҚ ДИЗЕЛДІК ОТЫНДАРДЫҢ ФИЗИКО-ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ ТӨМЕН ТЕМПЕРАТУРАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Аннотация. Дизель отынын өндіруде бұл өнімнің ондаған параметрлері мен сипаттамалары қолданылады. Ерекше атап айтылатыны н-парафиндер – жазғы дизель отыны қыстық отыннан оң температурада кристалдана бастайтын ұзын тізбекті парафиндер молекулаларының жоғары концентрациясымен ерекшеленеді. Отандық дизель отыны парафинді мұнайлардан өндіріледі. Дизель отынында н-парафиндердің таралуы оның физикалық және химиялық, төмен температуралық қасиеттеріне де әсер етеді.

Жұмыстың мақсаты – дизель отынының физика-химиялық және төмен температуралық қасиеттерін анықтау болып табылады. Дизель отындарының сынамалары ретінде Қазақстан Республикасының мұнай өңдеу зауыттарының дизель отындары алынды.

Отынның тығыздығы, тұтқырлығы, лайлану және қату температурасы сияқты қасиеттері сипатталды. Өр зауыттың отындары сипаттамалар бойынша айтарлықтай айырмашылық көрсетті. Хроматографиялық талдау нәтижесін пайдаланып төмен балқитын және жоғары балқитын н-парафиндердің орташа балқитын н-парафиндерге қатысты таралуын көрсететін коэффициенттер енгізілді. Бұл коэффициенттер қатынасы дизель отынының төмен температуралық қасиеттеріне н-парафиндің әсерін көрсетеді.

Түйін сөздер: дизель отыны, н-парафин, төмен температуралық қасиеттер, қату температурасы, хроматографиялық талдау.

Сведения об авторах:

Кожабеков Серик Самсалиевич – кандидат химических наук, ассоциированный профессор Научно-образовательного центра Химической инженерии Казахстанско-Британского технического университета.

Кусайнова Гульсара Касымхановна – магистр технических наук, инженер-технолог Научно-образовательного центра Химической инженерии Казахстанско-Британского технического университета.