

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач кафедри
_____ А.Д. Кустовська
«_____» 2021р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ЗДОБУВАЧА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ БАКАЛАВРА
за напрямом підготовки 6.051301 «Хімічна технологія»

**Тема: «Дослідження основних властивостей дизельних палив з
додаванням присадок»**

Виконавець: Шевченко Богдан Михайлович, група ХП-405 _____

Керівник: д.т.н., проф. Руденко В.М._____

Нормоконтролер: Максимюк М.Р. _____

Київ 2021

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічна технологія та інженерія»

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач кафедри

_____ А.Д. Кустовська

«_____» _____ 2021р.

ЗАВДАННЯ
на виконання дипломної роботи
Шевченка Богдана Михайловича

Тема дипломної роботи: «Дослідження основних властивостей дизельних палив з додаванням присадок»

1. затверджена наказом ректора від «01» квітня 2021 р. № 530/ст
2. Термін виконання роботи з: 24.05.2021 р. по 20.06.2021 р.
3. Зміст пояснальної записки: Вступ. РОЗДІЛ 1. РОЗДІЛ 2. РОЗДІЛ 3. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.
4. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу, таблиць, рисунків, графіків.

5. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Підпис керівника
1.	Пошук та оформлення літературного огляду.	24.05.2021 – 27.05.21	
2.	Написання 1-го розділу.	28.05.21 – 31.05.21	
3.	Написання 2-го розділу.	01.06.21 – 06.06.21	
4.	Написання 3-го розділу.	07.06.21 – 10.06.21	
5.	Написання висновків та вступу.	11.06.21	
6.	Остаточне редагування дипломної роботи. Розробка та оформлення презентації.	12.06.21 – 14.06.21	
7.	Захист дипломної роботи.	16.06.21	

7. Дата видачі завдання: «24» травня 2021р.

Керівник дипломної роботи _____ д.т.н., проф. Руденко В.М.

Завдання прийняв до виконання _____ Шевченко Б.М.

РЕФЕРАТ

Дипломна робота містить 54 сторнки, 10 таблиць, 11 малюнків, 27 літературних посилань.

Ключові слова: прямогінний дизельний дистилят, експлуатаційні характеристики, присадки, цетанове число.

Об'єктом дослідження є зразки прямогонних дизельних дистилятів різних НПЗ, а також депресорно-диспергуючі присадки для ДП.

Метою роботи є дослідження і моделювання експлуатаційних властивостей дизельних палив, як з присадками, так і без.

В процесі дослідження проводилися випробування на основні експлуатаційні властивості прямогонних дизельних дистилятів із застосуванням модифікаторів.

В результаті дослідження виконана експериментальна перевірка модифікуючих властивостей запропонованих присадок та добавок для поліпшення експлуатаційних характеристик дизельних палив.

Предмет дослідження є основні експлуатаційні характеристики дизельного палива є: цетанове число, густина, фракційний склад, в'язкість, температура спалаху і низькотемпературні властивості палив.

Методи дослідження фізико-хімічних параметрів основних характеристик дизельного палива та присадок, що діють в Україні:

ПЕРЕЛІК ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ

ДП – дизельне пальне

ЦЧ – цетанове число

ГТФ – гранична температура фільтрації

Т_з – температура застигання

Антиоксидантні стабілізатори — підвищують окисну стабільність палив, тим самим запобігаючи смоло- і осадоутворенню

Деактиватори металів — зв'язують у неактивні комплекси мідь, залізо і інші метали — промотори окиснювання вуглеводнів

Мийні присадки — зменшують утворення відкладень на деталях двигунів і паливної апаратури, у тому числі двигунів з безпосереднім впорскуванням бензину. Додатково надають паливам протилььодові й антикорозійні властивості

Антидимні присадки — зменшують концентрацію диму в газах дизельних двигунів, але мало впливають на викиди інших токсичних компонентів

Антинагарні присадки — зменшують нагароутворення в камері згоряння, на клапанах і розпилювачах форсунок дизельних двигунів

Антисажові присадки — знижують температуру згоряння сажі на поверхні сажових фільтрів

Антидетонатори — запобігають детонаційному горінню бензинів

Промотори запалювання — поліпшують запалювання дизельних палив

Антистатичні присадки — запобігають нагромадженню зарядів статичної електрики в паливах

Біоциди — запобігають псуванню палива мікроорганізмами

Диспергуючі присадки до мазутів — підвищують фізичну стабільність залишкових палив, поліпшують їх сумішоутворення з повітрям, мають захисні властивості

Каталізатори горіння мазутів — підвищують ефективність горіння залишкових палив

Барвники — дозволяють розділити дизельне пальне по галузі використання, продаючи дизель із меншим ПДВ для сільськогосподарської техніки, наприклад, *червоний дизель* який заборонено використовувати на публічних дорогах.^[3]

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	4
1.1. Основні вимоги до дизельного пального.....	4
1.2. Основні експлуатаційні характеристики дизельних фракцій.....	6
1.3. Проблеми експлуатаційних характеристик моторних палив і їх рішення.....	11
1.4. Переваги та недоліки застосування дизельного пального в дизельних двигунах.....	
Висновки до розділу 1.....	
РОЗДІЛ 2. Фізико-хімічні властивості та механізм дії присадок.....	13
2.1. Загальні відомості про присадки до дизельного пального	
2.2. Механізм дії цетанопідвищуючих присадок.....	
2.3. Механізм дії миючих присадок.....	
2.4. Мета використання протизношувальних, низькотемпературних, депресорних і диспергуючих присадок.....	
Висновки до розділу 2.....	
РОЗДІЛ 3. МЕТОДИ ТА МАТЕРІАЛИ ДОСЛІДЖЕННЯ	
3.1. Визначення фракційного складу.....	
3.2. Визначення цетанового індексу.....	
3.3. Методики визначення густини та в'язкості.....	
3.4. Методики визначення низькотемпературних властивостей.....	
3.5. Розрахунковий метод визначення температури застигання.....	
3.6. Метод визначення граничної температури фільтрації (ГТФ).....	
Висновки до розділу 3.....	
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	
ВИСНОВКИ.....	41
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	42

ВСТУП

Актуальність роботи. Дизельне паливо належить до найбільш масових продуктів, застосовуваних на автомобільному транспорті. Технологічні процеси переробки нафти дуже складні. Для регулювання найбільш важливих властивостей палива вводяться присадки і добавки. Речовини, що додаються в невеликих дозах до палив для поліпшення їх експлуатаційних властивостей, називаються присадками або добавками. Вміст добавок в оливах та паливах, зазвичай, не має перевищувати сотих чи десятих долей % (мас.).

Лише деякі присадки застосовуються в концентраціях до 1-2% і більше. На нафтопереробних заводах вигідніше і менш енергозатратніше використовувати паливні присадки, ніж піддавати свої виробництва до глибокої модернізації. Їх легко зберігати, транспортувати, а що найголовніше, введення присадок може здійснюватися на різних стадіях технологічного процесу. Використання паливних присадок приносить економічну вигоду, дозволяє довести продукт до необхідних стандартів, а також створювати необхідне паливо без істотних витрат.

Паливні присадки зберігають початкові властивості палива при зберіганні, транспортуванні та використанні, сприяють поліпшенню процесу згоряння, зниженню шкідливого впливу на механізми і апаратуру, полегшують використання палива при низьких температурах.

Найбільше застосування отримали депресорно-диспергуючі присадки, що поліпшують низькотемпературні та експлуатаційні властивості дизельних палив. Загальносвітові тенденції у виробництві різних видів палив спрямовані на поліпшення екологічної ситуації на планеті. Вимоги до їх якості визначені відповідними технічними регламентами.

РОЗДІЛ 1 Застосування дизельного пального у двигунах внутрішнього згоряння автомобільного транспорту

1.1. Основні вимоги до дизельного пального

Палива в світі класифікуються за такими показниками, як випаровуваність (межі википання), займистість (температура спалаху) та прокачуваність (температура кристалізації).

Дизельне паливо є одним з найбільш масово споживаних палив для двигунів внутрішнього згоряння в світі. Збільшення обсягів споживання і виробництва дизельного палива обумовлено збільшенням питомої частки дизельних двигунів в сучасному автопарку. Властивості дизельного пального знаходяться в залежності від фізико-хімічних параметрів (табл.1).

Таблиця 1

Визначальні характеристики та вимоги додизельного пального

Вимоги	Визначальні характеристики	Результат
Добра займистість і повнота згоряння	Фракційний склад і цетанове число	М'яка робота двигуна і хороші пускові властивості, високі показники потужності та економічні показники, допустимі димність та токсичність відпрацьованих газів
Достатнє сумішоутворення і розпилення	Вязкість і густина, вміст механічних домішок і води	Хороша фільтруваність, нормальні подача палива, далеко-

		бійність факелу і конус розпилу
Безперебійна робота паливного насосу високого тиску за негативних температур навколошнього середовища	низькотемпературні властивості	–
Безпека при експлуатації, транспортуванні та зберіганні	Температура спалаху, стабільність	–
Мінімальні утворення нагару, відкладень, корозія апарату	Хімічний склад і ступінь очистки - наявність у складі сірчистих сполук, металів	Стан деталей і вузлів двигуна (клапанів, кілець, форсунок, поршнів)

Таблиця 2

Вимоги до характеристик дизельного палива

Характеристики дизельного палива	Одиниці вимірювання	Норми щодо екологічного класу			
		K2	K3	K4	K5
Масова частка сірки, не більше	мкг / кг	500	350	50	10
Температура спалаху в закритому тиглі, не нижче	°C				
Для літнього та міжсезонного		40	40	55	55

дизельного палива					
Для зимовог дизельного палива		30	30	30	30
фракційний склад - 95% об. перегоняється при температурі не вище:	°C	360	360	360	360
Масова частка поліциклічних ароматичних вуглеводнів, не більше	%	-	11	11	8
Цетанове число для літнього дизельного палива, не менше	-	45	51	51	51
Цетанове число для зимового дизельного палива		Не визнача- ється	47	47	47
Змащуюча здатність, не більше	мкм	Не визнача- ється	460	460	460
Гранична температура фільтрування, не вище	°C				
Літнього дизельного палива		Не визнача- ється	Не визнача- ється	Не визнача- ється	Не визнача- ється

		ється	ється	ється	ється
Зимового дизельного палива		мінус 20	мінус 20	мінус 20	мінус 20
Міжсезоння дизельного палива		мінус 15	мінус 15	мінус 15	мінус 15
Допускається утримання в дизельному паливі не більше 7% (за обсягом) метилових ефірів жирних кислот					

Згідно значень того, чи іншого показника, видно, що з підвищеннем класу посилюються вимоги до характеристик палива. Високі вимоги до палив сприяють застосуванню різних добавок і присадок, які значно покращують показники експлуатаційних властивостей дизельного палива.

В Україні чинний державний стандарт технологічних умов з виготовлення дизельного палива ДСТУ 3868-99. Цим стандартом передбачено дві марки дизельного пального:

- літнє;
- зимове.

З 2008 р. Лисичанський нафтопереробний завод перейшов на технологію виробництва дизельного пального, за українським ДСТУ 4840:2007 «Дизельне паливо підвищеної якості». За вмістом сірки це пальне поділяють на два види:

- I — масова частка не більше ніж 0,001 % (відповідає вимогам стандарту Євро-5 EN 590);
- II — масова частка не більше ніж 0,005 % (відповідає вимогам стандарту Євро-4 EN 590)

1.2. Основні експлуатаційні характеристики дизельних фракцій

Виробництво ДП є складним процесом, який складається з трьох основних етапів:

1. первинна переробка нафти;
2. вторинна переробка нафти;
3. змішування прямогонних фракцій з продуктами вторинних процесів і присадками.

Основу ДП складають прямогонні фракції. Вони вирізняються добрими захисними властивостями через високий вміст гетероорганічних сполук, які здатні утворювати тонку плівку на поверхні металу, запобігаючи корозії при потраплянні води. При тривалому зберіганні термоокиснювальна стабільність прямогонного ДП є вищою, ніж у гідроочищених палив. При первинній переробці відбувається поділ нафти на окремі фракції за температур кипіння в ректифікаційних колонах. В результаті такого процесу отримують дизельні фракції.

Під час вторинної переробки нафти змінюється хімічний склад і структура вуглеводнів за рахунок реакцій гідро-, термічного, каталітичного крекінгу. Після цього процесу ДП піддається гідроочистці. Видалення сірки дозволяє забезпечити відповідність палива екологічному класу.

З точки зору технологічного плану процеси вторинної переробки є дуже складними і характеризуються високою вартістю. Але, незважаючи на це, вторинна переробка відноситься до основних процесів збільшення виходу і поліпшення якості товарного ДП.

Остання стадія виробництва ДП являє собою змішування прямогонних фракцій з продуктами вторинних процесів у відповідних пропорціях з додаванням різних присадок. При цьому отримують паливо з поліпшеними екологічними і експлуатаційними властивостями.

Зимове ДП отримують з літнього палива додаванням спеціальних присадок, які покращують експлуатаційні властивості.

Прямогонні дизельні фракції складають основу товарних палив. Їх цетанові числа, в залежності від фракційного складу, в окремих випадках досягають 60 пунктів (зазвичай до 50). Що стосується вмісту сірки, то при перегонці сірчистих нафт воно становить 0,8-1,0% мас., А малосірчистих -

перевищує 0,5% мас. При сучасних екологічних вимогах необхідне гідроочищення прямогонних дизельних фракцій. Низькотемпературні властивості прямогонних фракцій, як власне і фракцій інших процесів, їх в'язкість, температура спалаху і густина залежать від фракційного складу і в звичайних межах відповідають вимогам до дизельних палив.

Фракції гідрокрекінгу є відмінними компонентами, що характеризуються малим вмістом сірки і високим цетановим числом (48-50 пунктів).

Фракції каталітичного крекінгу характеризуються дуже низьким цетановим числом (20-30 пунктів) через наявність у них великої кількості ароматичних сполук. З цієї ж причини у них відмінні низькотемпературні властивості, але порівняно висока густина.

Фракції термічних процесів без глибокого облагородження в товарних дизельних паливах використовуватися не можуть. Оскільки вони містять велику кількість ненасичених і ароматичних вуглеводнів і внаслідок цього відрізняються поганою термоокиснюальною стабільністю і низьким цетановим числом. З важкої сировини, яка і переробляється в термічних процесах, в них переходить велика кількість гетероатомних і смолистих сполук. Разом з тим треба відзначити, що термічні процеси розглядаються як перспективні для переробки важкої сировини і підвищення глибини переробки нафти. Отримують у ході процесу гідрокаталітичної депарафінізації, призначеної для зниження температури застигання нафтопродуктів, насамперед, дизельних палив і мастил. Зниження температури застигання нафтопродуктів досягається шляхом селективного гідрокрекінгу, і гідроізомеризації нормальних парафінових вуглеводнів на спеціально розроблених селективних каталізаторах.

Марка палива, що виробляється залежить від використаних при виробництві матеріалів. Літнє та міжсезонне дизельне паливо виробляється при змішуванні прямогонних, гідроочищених і вуглеводневих фракцій вторинного походження з температурою википання 180-360 ° С.

Зимове дизельне паливо утворюється при змішуванні прямогонних, гідроочищених і вуглеводневих фракцій вторинного походження з температурою википання 180-340 °C. Також зимове дизельне паливо виробляють з літнього дизельного палива додаванням присадок, які поліпшують низькотемпературні властивості. Арктичне дизельне паливо утворюється при змішанні прямогонних, гідроочищених і вуглеводневих фракцій вторинного походження з температурою википання 180-320 °C. Межі википання арктичного палива приблизно відповідають межам википання гасових фракцій, тому дане паливо – являє собою гас підвищеної важкості.

Однак чистий гас має низьке цетанове число 35-40 пунктів і недостатні змащувальні властивості. Для усунення даних проблем в арктичне паливо додають цетанопідвищуючі присадки і невелику кількість мінеральної моторної оліви для поліпшення змащувальних властивостей. Більш дорогий спосіб отримання арктичного дизельного палива – депарафінізації літнього дизельного палива.

Відповідно до [3-6] ДП класифікується за двома основними параметрами: вмістом сірки та низькотемпературними якостями.

Згідно до вимог [4] щодо вмісту сірки, ДП класифікують на три екологічні класи:

до екологічного класу К3 відносяться палива з вмістом сірки до 350 мг/кг,

до К4 - до 50 мг/кг, до К5 - до 10 мг/кг[4], а згідно до вимогами [5] ДП класифікують на чотири екологічні класи:

до екологічного класу К2 відносяться палива з вмістом сірки до 500 мг / кг,

до К3 - до 350 мг / кг, до К4 - до 50 мг / кг, до К5 - до 10 мг / кг.

Також ДП поділяється взалежності від кліматичних умов. Для помірної кліматичної зони ДП розділяється за класами А, В, С, D, E, F. Головним

критерієм поділу є ГТФ. Поділ на сорти наведено в таблиці 1.1 [6]. Палива сортів А, В, С, D відносяться до літнього палива, а Е, F - до міжсезонного.

Таблиця 1.3

Вимоги до ДП для помірного клімату [6]

Показник	Клас					
	A	B	C	D	E	F
ГТФ, °C	+5	0	-5	-10	-15	-20

Існує також певна категорія ДП, яка використовується в районах з холодним і арктичним кліматом і умовно поділяється на п'ять класів: 0, 1, 2, 3, 4 (таблиця 1.2) [6]. З цих п'яти класів до зимового відносяться палива класів 0, 1, 2, 3, а до арктичного палива - клас 4.

Таблиця 1.4

Вимоги до ДП для холодного і арктичного клімату [6]

Показник	Клас				
	0	1	2	3	4
ГТФ, °C	-20	-26	-32	-38	-44
Tn, °C	-10	-16	-22	-28	-34

Згідно з [3, 5] застосування ДП за кліматичними регіонами поділяють на типи:

- літнє «Л», використовується при температурі навколишнього повітря -5°C і вище;
- міжсезонне «Е», використовується при температурі навколишнього повітря -15°C і вище;
- зимове «З», використовується при температурі навколишнього повітря до -25°C ;
- арктичне «А», використовується при температурі навколишнього повітря -45°C і вище [3, 5].

Процес займання палива в дизельних двигунах відбувається при уприскуванні палива в повітря, нагрітого до високої температури за рахунок

стиснення поршнем. ДП включає в себе середні дистилятні фракції нафти, перегнані в межах 180-360 ° С, легкі газойлі каталітичного крекінгу і гідрокрекінгу. З метою поліпшення і модифікації експлуатаційних характеристик в дизельні палива вводять різні присадки і добавки (цетанопідвищуючі, депресорно-диспергуючі, миючі, противодимні і ін.).

Якість ДП залежить від якості нафти, з якої вона виробляється, а також від способів переробки.

П характеризується рядом параметрів, серед яких є ключові показники, які в сукупності і визначають ефективність його роботи. За вимогами стандартів виділяють наступні основні характеристики: цетанове число, фракційний склад, в'язкість, щільність, температура спалаху, масову частку сірки, низькотемпературні властивості і ін.

Цетанове число відноситься до найважливіших показників. Від нього залежить, наскільки швидко відбудеться займання палива в камері згоряння двигуна після впорскування. Цетанове число чисельно дорівнює об'ємній частці цетана ($C_{16}H_{34}$) в суміші з α -метилнафталіном. Причому для цетана значення цетанового числа дорівнює 100, а для альфаметилнафталіну дорівнює 0.

У високоякісного продукту цей показник знаходиться в межах від 50 до 55. У нормального – повинен бути не нижче 40. Якщо значення цетанового числа менше 40, то займання палива сповільнюється, що призводить до втрати потужності і передчасного зносу мотора. А при занадто високому значенні (більше 55) зростає витрата ДП, збільшується обсяг і кількість вихлопу.

Цетанове число (ЦЧ) є характеристикою займистості, що визначає період затримки займання суміші (проміжок часу від уприскування палива в циліндр до початку його горіння). Чим вище цетанове число, тим менше затримка і тим спокійніше і плавніше горить паливна суміш. Цетанове число чисельно дорівнює об'ємній частці цетана ($C_{16}H_{34}$, гексадекану), ЦЧ якого приймається за 100, в суміші з α -метилнафталіном (ЦЧ якого, в свою чергу,

дорівнює 0). Коли відсутня випробувальна апаратура або кількість зразка ДП недостатня для визначення цетанового числа застосовують розрахунковий цетановий індекс. Цетановим індексом ДП називають показник цетанового числа, який розраховується по щільності і середньому значенню температури википання фракції (50% -ої).

Фракційний склад - характеристика випаровуваності ДП, дозволяє визначити, наскільки якісно буде згоряти паливо, яким буде рівень димності вихлопних газів і т.д. Найбільш важливими точками фракційного складу є значення температури википання 10, 50, 90 і 96% об. палива. Від температури википання 10% об. залежать пускові властивості. Температура википання 50% об. впливає на стійкість роботи двигуна і на плавність переходу з одного на інший режим. Повнота випаровування палива характеризується температурою википання 90% об. і 96% об. палива. Фракційний склад - це основний показник палива, що впливає на процес його згоряння, як і ЦЧ. Від фракційного складу залежить якість його розпилення і повнота згоряння. Якщо в ДП багато легких вуглеводнів, то на їх згоряння потрібно менше кисню. Для такого палива більш повно протікає процес сумішоутворення, проте підвищується жорсткість роботи двигуна (різко нарощується тиск на градус кута повороту колінчастого вала). Оптимальний фракційний склад диктується конструктивними особливостями дизелів і умовами їх експлуатації. Для дизельних палив контролюють температури перегонки 50 і 96 об'ємних відсотків.

В'язкість - характеризує здатність палива чинити опір при переміщенні. Цей параметр відповідає за якість подачі пального, його розпилення та ефективність роботи фільтра. Чим вище в'язкість ДП, тим гірше відбувається зайнання та горіння палива. Через це підвищується димність вихлопних газів і збільшується витрата палива. У разі якщо паливо має малу в'язкістю, то збільшується зношення деталей паливного насоса в процесі експлуатації.

Густина – важливий показник, від нього залежить не тільки в'язкість, але і кількість енергії, яка виробляється при згорянні палива. Від цього

параметра так само залежить витрата ДП. Чим вищим є показник густини, тим вища в'язкість і якість палива.

Масова частка сірки залежить від якості нафти, з якої виробляється паливо, а також ступеня її очищення. Вміст сірки - головний екологічний показник ДП. Кислотні сполуки є сильними окисниками і сприяють швидкому зношенню двигуна, тому, показник сірки у високоякісного палива повинен бути мінімальним.

Температура спалаху характеризується вмістом легких фракцій в ДП і є показником вогненебезпечності палива при його зберіганні, застосуванні і транспортуванні. Температура спалаху – це найменша температура, при якій займиста рідина дає достатню кількість пари в оточуюче її повітря, щоб суміш повітря з парами над поверхнею рідини могла зайнятися при піднесенні полум'я пальника. Основне призначення даної властивості – становлення ступеня пожежонебезпеки.

Низькотемпературні властивості ДП (температура помутніння, гранична температура фільтрування, температура застигання) є характеристиками рухливості палива при низьких температурах. Так як в ДП містяться розчинені парафінові вуглеводні і вода, при низьких температурах вони починають випадати у вигляді кристалів.

Низькотемпературні властивості ДП визначаються вмістом у них високоплавких вуглеводнів і води, що характеризуються показниками.

Температура помутніння (T_p) – це температура, при якій паливо мутніє і втрачає фазову однорідність через виділення крапельок води і кристалів парафіну. При температурі помутніння втрачається фазова однорідність палива через появу в ньому кристалів парафінів і льоду. Кристали закупорюють пори фільтрів тонкого очищення, порушуючи подачу палива до насосу високого тиску і до форсунок.

Гранична температура фільтрування – це мінімальна температура, при якій паливо після охолодження перестає протікати через стандартний фільтруючий елемент. Гранична температура фільтрування - найвища

температура, за якої даний обсяг палива не проходить через стандартний фільтр у встановлений час при стандартизованих умовах охолодження.

1.3 Проблеми експлуатаційних характеристик моторних палив і їх рішення

Температура застигання (T_3) – це температура, за якої відбувається повна втрата плинності палива. Ця властивість надзвичайно важлива, головним чином, при транспортуванні палива, так як чітко визначає умови, коли вона стає неможливою. При температурі застигання паливо втрачає рухливість, що означає неможливість його використання в двигуні і перекачування.

При зниженні температури в першу чергу дуже помітно знижується рухливість ДП. Крім того, з того, як паливо реагує на холод, можна робити висновки про наявність у складі певних груп вуглеводнів.

Прямогонні фракції складають основу дизельних палив. Вони відрізняються доброю самозаймистістю. Їх низькотемпературні властивості і вміст сірки залежать від характеристик вихідної нафти і часто вимагають поліпшення. Присадки найчастіше використовувані при виробництві дизельних палив, призначені для поліпшення їх низькотемпературних властивостей. Їх називають депрессорами.

Внесення таких присадок в товарне паливо в концентрації 0,02 - 0,05% знижує температуру застигання на 25-30 °C. Однак більш важливо, щоб депрессори знижували температуру проходження палива через холодний фільтр – граничну температуру фільтрації, ГТФ. Деякі депресори (наприклад, на основі сополімерів етилену з вінілацетату) ефективно знижують і температуру застигання, і ГТФ палив. Інші (поліакрилати) впливають тільки

на температуру застигання і можливості їх використання в дизельних паливах обмежені [6].

Депресори не впливають на температуру помутніння палив. Це значить що депресори не запобігають виникненню кристалів парафінів, а тільки їх зростанню. При довгому зберіганні палив невеликі кристали що утворилися у паливі осідають, і в результаті утворюється два шари: верхній, світлий, і нижній, мутний, збагачений парафінами. Розшарування дизпалив не попереджається додаванням депресорів. За кордоном розроблені так звані диспергатори парафінів, які слід застосовувати в композиціях з депресорними присадками. Вважається, що для того щоб депресорна присадка впливала на зниження температури помутніння, вона повинна викристалізовуватися з палива дещо раніше, ніж парафіни [5].

Корозійна активність. Випробування міддю

Ця властивість, як і в автомобільних бензинах, залежить від наявності в них водорозчинних кислот і лугів, кисневих і сірчано-органічних сполук.

Згідно зі стандартами присутність водорозчинних кислот і лугів у дизельних паливах не допускається.

Вміст корозійно-агресивних кисневих сполук у цих паливах оцінюють показником кислотності. Відповідно до стандартів кислотність дизельних палив не повинна перевищувати $5 \text{ mg KOH}/100\text{cm}^3$.

Вирішальний вплив на корозійну активність дизельних палив має вміст і характер сірчистих сполук. Корозійна агресивність дизпалива підвищується зі збільшенням загального вмісту сірки. Палива при відпусканні з заводу повинні витримувати випробовування на мідній пластинці. Це гарантує малий вміст активних сірчистих сполук (сірководень, елементна і меркаптанова сірка).

Корозійні властивості дизельних палив значною мірою обумовлені вмістом меркаптанів. Враховуючи високу корозійну активність і невисоку хімічну стабільність меркаптанів, для забезпечення контролю їхньої наявності у паливах, крім якісного аналізу (випробування на мідній пластинці), проводять ще й кількісний – визначають вміст меркаптанової сірки, який повинен бути не більш ніж 0,01%.

Загальна кількість сірки, яка міститься у дизельному паливі, суттєво впливає на корозію деталей двигуна при його роботі. Усі сірчисті сполуки згоряють з утворенням SO_2 і SO_3 . Ці газоподібні продукти при високій температурі кородують метали у газовій фазі, а при низьких температурах легко розчинюються у крапельках сконденсованої у продуктах згоряння води з утворенням сірчистої і сірчаної кислот.

1.4. Переваги та недоліки застосування дизельного пального в дизельних двигунах

Зростання числа автомобілів на дизельному паливі обумовлене такими перевагами дизельного двигуна:

- витрата палива менше на 30-35%;
- середня температура робочого циклу в дизельних двигунах нижче, що полегшує його охолодження;
- застосування в дизельних двигунах більш важкого в порівнянні з бензином палива забезпечує пожежну безпеку, полегшує транспортування і зберігання палива;
- допускають великі перезавантаження і відрізняються більшою стійкістю в роботі;
- вихлопні гази менш токсичні; за рахунок значно меншого часу контакту палива з повітрям (паливо в дизельних двигунах впорскається тільки до кінця такту стиснення) повністю усувається небезпека виникнення детонаційного згоряння;

- практично необмежена можливість збідніння горючої суміші, що дозволяє змінювати потужність дизельних двигунів тільки шляхом регулювання подачі палива при постійній витраті повітря;
- можливість використання палив з різною випаровуваністю: среднедістіллятних, обтяжених, а при певних умовах і легких типу бензину і гасу.

Однак водночас з цим дизельні двигуни мають ряд недоліків і конструктивних особливостей:

- дещо менша динаміка розгону;
- більший шум і вібрація при роботі двигуна;
- чутлива паливна система;
- погіршення запуску при низьких температурах;
- не переносить високих обертів, і як наслідок високих швидкостей, оскільки паливо не встигає догоряти в циліндрах;
- велика маса, менша літрова потужність;
- частіше потрібна заміна масла і фільтрів, масло необхідно більш високої якості;
- для запуску дизельного двигуна необхідний акумулятор більшої ємності і більш потужний стартер;
- ремонт дизельного двигуна зазвичай дорожче ремонту бензинового двигуна того ж класу.

Характеристики ДП дозволяють його використання в різних виробництвах і сферах діяльності. ДП застосовують для заправки практично будь-яких типів транспорту за винятком повітряних:

- легкових та вантажних автомобілів - дизельними двигунами можуть обладнуватися практично всі типи і види техніки, починаючи від легкових автівок і закінчуючи автобусами та великими вантажівками;

- залізничного транспорту - в маневрових тепловозах і різномаїтних локомотивах;
- річкове і морське судноплавство - практично скрізь, від катерів до підводних човнів;
- всіх видів сільськогосподарської та будівельної спецтехніки - мотоблоки, трактори, комбайни, бетоно-і розчинозмішувачі, крани та інша вантажопідйомна техніка;
- збройні сили - самохідні гармати, танки, тягачі ракетних установок.

Важливою сферою застосування ДП вважається використання в якості мастила і охолодження різних систем двигунів.

До сих пір досить часто застосовується в якості енергоресурсу в котельних і електрогенераторах. ДП – найбільш оптимальний варіант палива для використання в перечислених областях діяльності, так як воно має ряд переваг:

менша витрата у порівнянні з бензином; це обумовлено високою ефективністю дизельного двигуна:

- висока надійність і легка адаптацію до навколишнього середовища з високою вологістю;
- при згоранні в атмосферу викидається менше шкідливих речовин;
- забезпечує стабільну високу потужність;
- термін служби дизельного двигуна набагато довше, ніж у бензинового завдяки підвищенні міцності компонентів;
- за багатьма показниками ДП є більш безпечним, ніж бензин: в дизельних двигунах температура циліндрів набагато вища, ніж в бензинових, що дозволяє використовувати менш вибухонебезпечне паливо;
- забезпечує менше втрат тепла при охолодженні і вихлопі;

- дизельні двигуни можуть витримати дуже високе навантаження і тиск, які обмежуються тільки міцністю компонентів.

Однак водночас з цим ДП має ряд недоліків:

- дизельний двигун має гірший показник співвідношення потужності і ваги;
- ДП впорскується безпосередньо перед стисненням. Через це паливо не може згоріти повністю поки не буде достатньої кількості кисню. Це може привести до неповного згоряння палива і утворення чорного диму у вихлопі, в разі, якщо кисню не вистачає для спалювання усієї кількості палива;
- швидкість обертання дизельного двигуна нижче, ніж бензинового двигуна аналогічного розміру, тому що суміш ДП і повітря горить повільніше, ніж суміш бензину і повітря;
- шум: пов'язаний з процесом горіння ДП. Різке загоряння ДП після уприскування в камеру згоряння призводить до гідроударів;
- дизельний двигун складніше заводиться, тому що для роботи двигуна потрібна велика сила стиснення, а також з-за більшої маси його компонентів;
- погіршення запуску при низьких температурах

Незважаючи на ряд недоліків, на сьогоднішній день зацікавленість у ДП з боку споживачів не знижується, паливо користується популярністю для використання в двигунах різних видів транспорту.

РОЗДІЛ 2. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА МЕХАНІЗМ ДІЇ ПРИСАДОК

2.1. Загальні відомості про присадки до дизельного пального

В останні роки до характеристик ДП висувається все більше вимог. На даний момент існує безліч способів поліпшення якості ДП: депарафінізації, сепарації і т.д. Найбільш поширений спосіб поліпшення властивостей палив – застосування різних присадок.

На сьогоднішній день відомо близько 50-ти типів присадок до палив. Вони можуть надавати різний вплив на ДП:

- підвищення морозостійкості (запобігання негативного впливу низьких температур на паливо);
- підвищення цетанового числа ДП;
- поліпшення мастильних характеристик палива;
- очищення паливної системи, її захист від механічного зносу і корозії;
- комплексне поліпшення характеристики ДП.

Присадки для ДП поділяються на декілька класів у залежності від характеристик і призначення.

2.2. Механізм дії цетанопідвищуючих присадок

Цетанопідвищуючі присадки (промотори запалення) призначені для поліпшення займання ДП в камері згоряння.

Цетанопідвищуючі присадки – речовини органічного походження, що дозволяють зменшити період затримки самозаймання паливної суміші.

Цетанове число дизельних палив зі збільшенням вмісту ароматичних вуглеводнів, і перш за все: біциклічних, знижується. Навпаки, при збільшенні вмісту в дизельному паливі парафінових вуглеводнів нормальної та слаборозгалуженої будови, цетанове число зростає; одночасно зростає і температура застигання палив. Палива, багаті моноциклічними нафтеновими вуглеводнями і в меншій мірі біциклічними, мають низькі температури застигання і більш-менш прийнятні значення цетанових чисел.

Показник ефективності – цетанове число палива з присадкою. Це умовний показник, що дорівнює об'ємній концентрації цетана в еталонній суміші цетана та α -метилнафталіну, займистість якої відповідає займистості випробуваного палива при періоді затримки займання 13.

Даний тип присадок прискорює процес передполов'яного окиснення палива і тим самим полегшує його самозаймання. Асортимент цетанопідвищуючих присадок, призначених для ДП всіх видів великий. Найбільшою популярністю користуються три присадки:

ІПН (ізопропілнітрат), ЦГН (циклогексілнітрат) і 2-ЕГН (2-етілгексілнітрат), характеристики яких наведено в табл. 1.6.

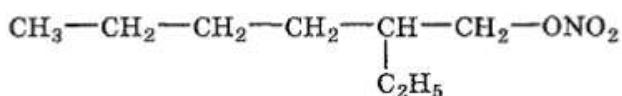
Таблиця 1.6

Фізико-хімічні характеристики алкілнітратів

Показники	2-ЭГН	ІПН	ЦГН
Температура плавлення, °C	мінус 50	нижче мінус 60	мінус 60
Температура кипіння, °C	119	103	72,3
Густина за 20 °C, кг/м ³	962	1036	1105
Температура спалаху	72	11	54

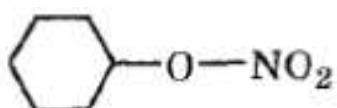
(зачинений тигль), °C			
Тиск насиченої пари, кПа (за температури, °C)	0,27 (20)	16,0 (50)	1,33 (50)
Теплота випаровування, кДж/моль	-	36,3	38,5

Ізопропілнітрат – прозора рідина з ефірним запахом. При додаванні 1% ІПН в дизельне пальне його ЦЧ має підвищитися не менше ніж на 10-12 од.



2-етилгексилнітрат

Циклогексилнітрат: ЦГН має ряд переваг перед ІПН. Він шідролітично більш стійкий, менш вибухонебезпечний і менш летючий: тиск насичених парів при 99 ° С ЦГН і ІПН відповідно складає 8,7 і 91,5 кПа (66 і 691 мм рт. Ст.). Ефективність ЦГН також вище, що підтверджується такими даними:



циклогексилнітрат

Введення зазначених присадок до ДП впливає на числове значення величини цетанового числа (табл.1.7).

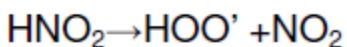
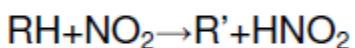
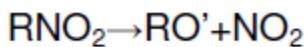
Принцип дії цих присадок заснований на тому, що молекула присадки (найчастіше нітрат або пероксид) розпадається за зв'язками O-O і O-N з невисокою (блізько 150 кДж/моль) енергією активації. При цьому утворюються вільні радикали, які ініціюють займання палива. Присадки цього типу діють тільки на початкових стадіях процесу горіння.

Таблиця 1.7

Вплив введення присадок на цетанове число

Паливо	Цетанове число		
	без присадок	з 0,1 % ПН	с 0,1 % ЦГН
Дизельне З	39	40	42
Дизельне А	36	38	41
Дизельне паливо адсорбційної депарафінізації	48	51	56

Спосіб дії промоторів зайнання засновується не на гальмуванні передполум'яної реакції, як у випадку антидетонаторів, а навпаки, на їх прискоренні і сприянні розгалуження окиснювальних ланцюгів і утворення нових реакційних центрів, унаслідок заміни первинної реакції розкладання вуглеводнів палива, більш вигідною, в енергетичному відношенні, реакцією розкладання присадки:

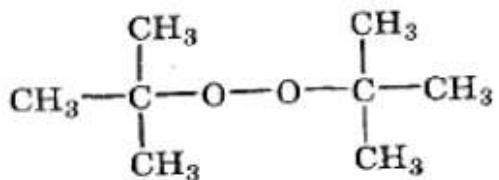


Радикали HOO' сприяють накопиченню пероксидів, HO' сприяє розвитку ланцюгів окиснення, а NO_2 і NO беруть участь у виникненні додаткових центрів високотемпературного зайнання.

Принцип дії промоторів запалення пояснюють легким розпадом молекул по зв'язку O-O і O-N з невисокою енергією активації (блізько 150 кДж / моль). При цьому виникають вільні радикали, що ініціюють загоряння палива. При додаванні алкілнітратів, підвищення цетанового числа становить 2-3 одиниці на кожні 0,1% присадки і тим воно вище, чим вище цетанове число вихідного палива.

Присадка на основі ди-трет-бутилпероксиду (ДТБП) для зниження вибухонебезпечності містить вуглеводневий розчинник. Органічні пероксиди легко розщеплюються на радикали, які ініціюють передполум'яні процеси

горіння палива. Тому вони викликають постійну зацікавленість у розробників. Переважно це пероксиди і гідропероксиди алкілів, похідні органічних пероксикислот. У присутності 0,01-0,05% пероксидів цетанове число зростає на 10-15 од. В даний час не існує однозначного механізму дії алкілпероксидів як промоторів самозаймання дизельного палива.

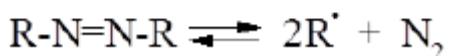
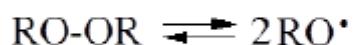
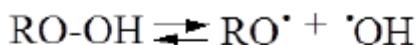


ди-трет-бутилпероксид

Практичний інтерес представляють органічні сполуки на основі пероксидів: диалкіл- і диарілпероксиди. Ці сполуки стійкі при зберіганні і нагріванні, не розкладаються при контакті з водою, олефінами та іншими сполуками, які можуть знаходитися в товарних паливах. Перевагою пероксидів є їх висока сумісність з протизношувальними присадками, відсутність корозійної агресивності, менша токсичність і вибухонебезпечність, добра сумісність з присадками інших типів. Енергія розриву по зв'язку RO-OR становить 142-155 кДж / моль.

Легко розпадаються:

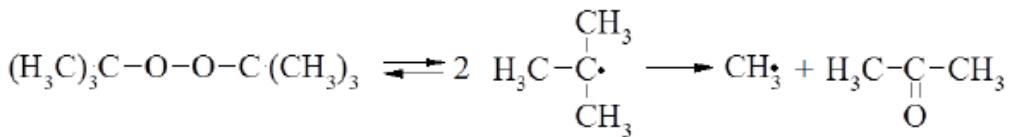
зв'язки O-O в гідропероксідах і пероксідах, азо-біс-нітрилах:



пероксид водень сам розпадається на радикали в інтервалі температур 50-115 °C:



Третинні алкілпероксиди (пероксид третинного бутилу) мають $\tau_{\text{напіврозпаду}} = 200\text{год}(100^\circ\text{C})$



Ефективність дії присадок залежить від складу і властивостей вихідного палива. Чим більше зміст парафінових вуглеводнів в складі палива, тим вище початкове цетанове число і ефективність дії присадки.

Однією з важливих проблем сучасного суспільства є боротьба із забрудненнями атмосфери. Відпрацьовані гази двигунів відносяться до основних джерел забруднення атмосфери.

На стадіях передполум'яного горіння відбувається інтенсивний крекінг палива, в ході якого утворюється сажа. Вона ж є основною шкідливою речовиною при роботі дизельних двигунів.

Для зниження кількості сажі у відпрацьованих газах застосовують протидимні присадки. Принцип дії протидимних присадок заснований на тому, що вони сприяють вигорянню сажі до закінчення згоряння основної маси палива і початку стадії розширення робочої суміші.

Як протидимні присадки до палив використовують гідразин, а також його солі і розчинні в нафтопродуктах алкілзаміщені бензолсульфокислот.

2.3. Механізм дії миючих присадок

Миючі присадки призначені для запобігання відкладень на розпилювачі форсунок дизельних двигунів. Це дозволяє підтримувати оптимальний режим упорскування палива і геометрію впорскуваного струменя і запобігти надмірну витрату палива, яка в окремих випадках може досягати декількох відсотків. Відповідно зменшується і токсичність вихлопних газів двигуна.

До складу присадки входить композиція поверхнево-активних речовин і кисневмісний розчинник, що одночасно виконує роль модифікатора нагару.

Активні хімічні речовини розчиняють відкладення за рахунок довгого впливу і виводять їх без шкоди для ходової частини транспортного засобу.

2.4. Мета використання протизношувальних, низькотемпературних присадок

Вміст сірки в сучасних ДП знижено для дотримання встановлених екологічних норм, що, в свою чергу, призвело до зменшення кількості природних змащувальних агентів в складі палива.

Протизношувальні присадки запобігають руйнуванню контактуючих деталей при терти, знижують зношення за рахунок утворення на поверхні тертя захисних плівок.

Дані присадки не впливають на інші показники ДП і не взаємодіють з іншими видами присадок, тобто можуть використовуватися в складі багатофункціональних пакетів. В якості таких присадок використовують карбонові кислоти та їх похідні, а також жирні аміни. Дозування розглянутого типу присадки залежить від властивостей палива і коливається в межах 50-300 мг/м³.

Одним з основних недоліків ДП є складність запуску двигуна в холодну пору року. Тому, для ДП розроблені спеціальні вимоги до низькотемпературних властивостей.

Найбільш поширеним способом забезпечення необхідних низькотемпературних властивостей ДП є застосування депресорних і диспергуючих присадок.

Депресорні присадки (депресори) застосовуються для зниження температури застигання і граничної температури фільтрування ДП. В основному вони застосовуються на нафтопереробних заводах на завершальній стадії виробництва палива, але можуть бути використані і споживачем для поліпшення низькотемпературних властивостей палив.

Основною метою використання депресорних присадок є зниження температури застигання і граничної температури фільтрування дизельних палив.

Роботи в напрямку створення депресорних присадок до дизельних палив почалися з середини 60-х років 20-го століття. Таке пізнє звернення дослідників до даної проблеми пояснюється тим, що депресорні присадки, істотно знижуючи температуру застигання палива, практично не впливають на температуру його помутніння. Разом з тим саме температура помутніння довгий час вважалася основним критерієм у визначені приdatності палив до застосування в зимовий час. Лише після того, як було встановлено, що не температура помутніння, а такі показники, як температура плинності і прокачуваності палива, гранична температура фільтрування, є визначальними у вирішенні питання використання палив при низьких температурах, стали інтенсивно розвиватися дослідження по синтезу депресорних присадок для дизельних палив.

Вплив депресорних присадок тільки на граничну температуру фільтрації і температуру застигання дизельних палив пояснюється механізмом дії цих присадок. Дія депресорних присадок зводиться до їх впливу на процеси кристалізації і структуроутворення твердих, в першу чергу, парафінових вуглеводнів. Найбільш поширені такі уявлення про механізм дії присадок: адсорбція присадок на кристалах парафіну, спільна кристалізація депрессоров з молекулами присадок, взаємодія присадок з твердими вуглеводнями з утворенням асоційованих комплексів. При знижених температурах н-парафіни що містяться в паливі кристалізуються і утворюють міцні решітки. Як тільки розмір таких структур перевищить діаметр фільтруючих пір, відбудеться «забивання» фільтра, паливо втрачає рухливість. Депрессори адсорбуються на поверхні зароджуються кристалів, перешкоджаючи їх зростанню. Дія депресорних присадок не може проявитися, в разі якщо кристали ще не почали утворюватися. Вони перешкоджають не виникнення кристалів парафіну, а тільки їх зростанню, в

зв'язку з чим депресорні присадки не впливають на температуру помутніння палив.

За низьких температур н-парафіни що містяться у паливі кристалізуються і утворюють міцні гратки. Як тільки розмір таких утворень перевищує діаметр фільтруючих отворів, відбувається «забивання» фільтра, паливо втрачає рухливість. Депресори адсорбуються на поверхні кристалів які зароджуються, перешкоджаючи їх зростанню. Дія депресорних присадок не може проявитися, в разі якщо кристали ще не почали утворюватися. Вони перешкоджають не виникненню кристалів парафіну, а тільки їх зростанню, і в зв'язку з цим депресорні присадки не впливають на температуру помутніння палив.

Речовини, застосування яких розповсюджене в якості депресорних присадок:

- сополімери етилену з полярними мономерами (сополімери етилен-вінілацетату і їх композиції, потрійні сополімери на основі етилену та вінілацетату, сополімери етилену з іншими полярними мономерами);
- продукти поліолефінового типу (сополімери етилен-пропілену, етилен-пропілен-дієна і продукти їх деструкції, сополімери а-олефінів, модифіковані поліолефіни);
- поліметакрилатні присадки (поліалкіл (мет) акрилати, сополімери алкіл (мет) акрилатів);
- хімічні речовини неполімерних типу (алкілнафталіни; ефіри багатоатомних кислот і спиртів; аміди, що містять довгі алкіли).

При довгому зберіганні палив мимовільно відбувається процес зростання розмірів частинок кристалів парафіну, і в результаті паливо ділиться на два шари: верхній – світлий і нижній – мутний, збагачений парафінами. Ця проблема не може бути вирішена додаванням депресорів і тому, були розроблені так звані диспергатори парафінів, які слід застосовувати разом з депресорними присадками.

Диспергуючі присадки (диспергатори, диспергент) запобігають розшаруванню палив при зберіганні.

Механізм дії цих сполук при застосуванні полягає в утворенні дуже дрібних кристалів парафінів і запобігання їх агрегації протягом тривалого часу.

Диспергуючі присадки утримують продукти окиснення вуглеводнів і не вуглеводневих домішок в підвішеному стані, перешкоджають коагуляції утворених твердих частинок і їх осадженню, і нерідко переводять в розчин осади, які вже випали з розчину. Диспергенти сприяють збереженню твердих продуктів окиснення в розчині, але не зупиняють самого окислення. Тому їх застосовують спільно з антиокисними присадками або підбирають сполуки, які мають диспергуючі й антиокиснювальні властивості.

Найбільш часто в якості диспергуючих присадок для ДП застосовують наftenати і сульфонати барію і кальцію, азотовмісні сполуки.

При підборі депресорів слід враховувати, що їх ефективність залежить від природи палива (фракційного складу, вмісту різних груп вуглеводнів і т.д.).

РОЗДІЛ 3. МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Оскільки метою роботи є дослідження та моделювання експлуатаційних властивостей дизельних палив як з присадками, так і без, то експериментальні дослідження узгоджуються з проведенням порівняльних параметрів основних характеристик ДП за відомими методами та методиками

Основними експлуатаційними характеристиками дизельного палива є: цетанове число, густина, фракційний склад, в'язкість, температура спалаху і низькотемпературні властивості палив.

Об'єктами дослідження служили зразки №1 та №2 прямогонних дизельних дистилятів різних НПЗ, а також депресорно-диспергуючі присадки для ДП.

3.1. Визначення фракційного складу

Фракційний склад – один з основних показників автомобільних бензинів, гасу, дизельного палива та ін. При проведенні розгону для даних нафтопродуктів визначаються: температура початку кипіння, температури при яких відганяється 10, 50, 90, 97 об'ємних% від завантаження, а також залишок (у %) і температура кінця кипіння.

Температура початку кипіння і особливо температура википання 10% палива характеризує пускові властивості палива. Чим нижче ця температура - тим більше в паливі речовин які легко випаровуються, і тим легше і при більш низькій температурі можна запустити двигун. При збільшенні цієї температури зменшується повнота випаровування палива, що призводить до нерівномірності його розподілу по циліндрі двигуна.

Сутність методу полягає в перегонці 100 см випробуваного зразка за умов, відповідних природі продукту, і проведенні постійних спостережень за показаннями термометра і обсягами конденсату. Схема стандартного апарату для процесу перегонки наведена на рис. 3.1.

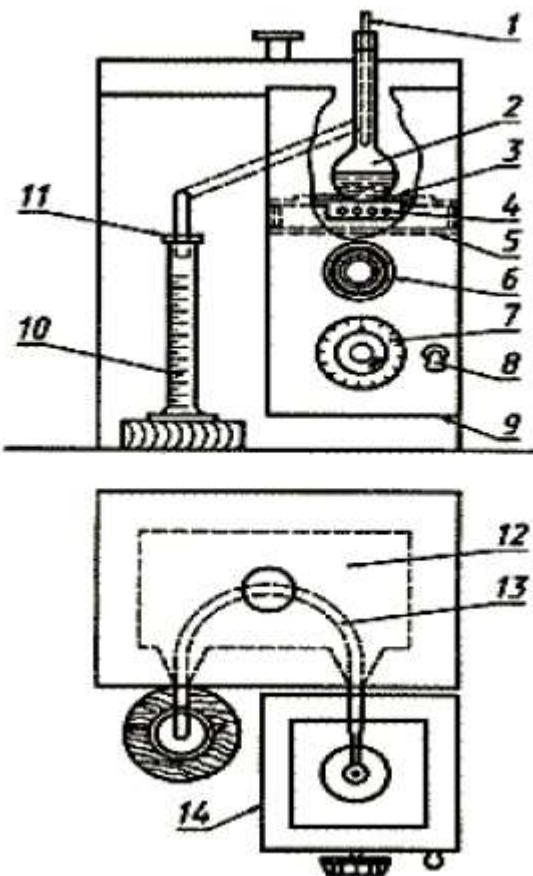


Рис. 3.1. Схема апарату для розгонки нафтопродуктів

1 - термометр; 2 - колба для перегонки; 3 - азбестова прокладка; 4 - електричний нагрівальний елемент; 5 - підставка; 6 - ручка для регулювання положення колби; 7 - диск для регулювання нагріву; 8 - вимикач; 9 - відкрите дно кінчуха; 10 - мірний циліндр; 11 - фільтрувальна папір; 12 - охолоджуюча баня; 13 - трубка холодильника; 14 - кінчух.

Температура що вказується термометром в момент падіння в мірний циліндр першої краплі конденсату з кінця трубки холодильника, і є температурою початку кипіння.

Далі перегонку ведуть зі швидкістю 2-5 см за 1 хвилину, що відповідає приблизно 20-25 краплям за 10 секунд (кількість крапель за 10с, відповідаючі швидкості перегонки 2-5 см в 1 хв, визначається для кожної трубки холодильника окремо). У процесі перегонки записують температури викидання і об'єм конденсату. Перегонку нафтопродукту проводять до 300 ° С. Після досягнення кінцевої температури, встановленої в нормативній документації на випробуваний нафтопродукт, нагрів колби припиняють,

очікують стікання конденсату протягом 5 хв і записують об'єм рідини в циліндрі [17].

3.2. Визначення цетанового індексу за ГОСТ 27768-88

Визначення цетанового числа експериментальним методом є багатостадійним та складним процесом, який потрібує певних навиків, спеціального спорядження, а так само витрат часу та коштів.

Однак цетанове число може бути розраховане як цетановий індекс. Цетановий індекс - є наближенням значенням цетанового числа дистилятного дизельного пального без присадок підвищуючих цетанове число, обчислене на підставі густини палива і його фракційного складу.

Метод полягає у визначенні густини дизельного палива за 15 ° С за ГОСТом 3900-85 і середньої температури кипіння 50% -вої (за об'ємом) фракції дизельного пального за ГОСТом 2177-82.

На основі отриманої інформації розраховували цетановий індекс (ЦІ) за рівнянням

$$\text{ЦЧ} = 454,74 - 1641,416\rho^{15} + 774,74(\rho^{15})^2 - 0,554T + 97,803(\log T)^2$$

де ρ^{15} - густина при 15 °C, г / см³;

T - температура кипіння 50% - вим(за об'ємом) фракції, °C

Цетановий індекс дистилятів дизельних палив можна визначити за номограмою рис.3.2.

Показники точності при знаходженні цетанового індексу розрахунковим методом залежать від точності методів визначення густини за ГОСТ 3900-85 і температури кипіння 50% -ної (за об'ємом) фракції палива за ГОСТ 2177-82.

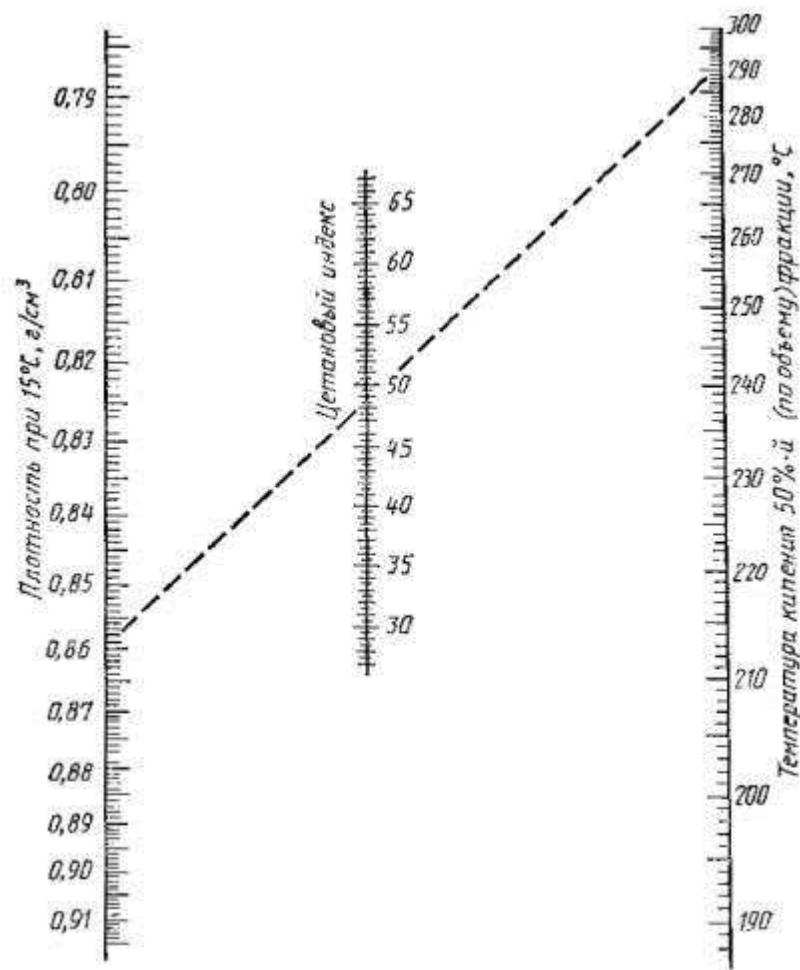


Рис. 3.2. Номограма для визначення ЦІ

3.3. Методики визначення густини та в'язкості

Густина і в'язкість визначають рівень випаровування і утворення суміші ДП. Чим більше густина і в'язкість, тим гірше відбувається процес зайнання і горіння. Це призводить до збільшення витрати ДП і підвищує димність вихлопних газів. Але малоцільне паливо в процесі експлуатації збільшує знос деталей паливного насоса.

Густина та в'язкість ДП визначалися за допомогою віскозиметра Штанбінгера згідно ГОСТ 33-2016 «Нафта і нафтопродукти. Прозорі і непрозорі рідини. Визначення кінематичної і динамічної в'язкості».

Випробуване ДП вводять в вимірювальну камеру, що складається з обертаючих циліндрів та U-подібної трубки (малюнок 3.3). Визначення динамічної в'язкості засноване на залежності рівноважної швидкості обертання внутрішнього циліндра під дією напруги зсуву випробуваного зразка і індукційного гальма з використанням коригувальних даних. Вимірювання густини засноване на залежності резонансної частоти коливань U-подібної трубки від щільності рідини або газу всередині неї.

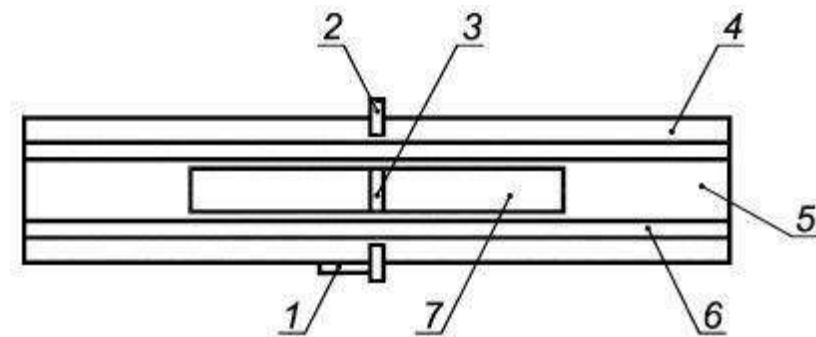


Рис. 3.3. Віскозиметрична комірка

1 - датчик на основі ефекту Холла; 2 - кільце з м'якого заліза; 3 - магніт; 4 - мідний корпус; 5 - зразок; 6 - трубка; 7 – ротор

3.4. Методики визначення низькотемпературних властивостей

За негативних температур виникає проблема застосування ДП через ускладнення прокачування, загустіння та застигання, а також через розшаровування ДП при зберіганні за низьких температур. До низькотемпературних властивостей ДП відносять три показника - температуру помутніння, граничну температуру фільтрації і температуру застигання.

Температуру помутніння (T_p) визначали відповідно до ГОСТ 5066-2018 «Палива моторні. Методи визначення температури помутніння, початку кристалізації та замерзання»

Суть методу полягає в охолодженні ДП і візуальному спостереженні за зміною його стану. Для визначення T_p використовують пробірку з подвійними стінками з мішалкою рис. 3.4.

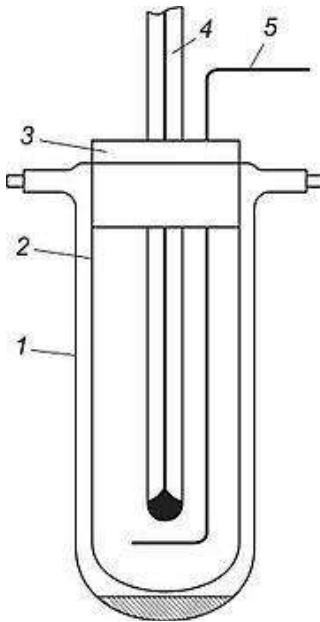


Рис.3.4. Пробірка з подвійними стінками та мішалкою

1 - пробірка зовнішня; 2 - пробірка внутрішня; 3 - корок; 4 - термометр; 5 – мішалка

У внутрішню частину пробірки з подвійними стінками наливають ДП що випробується і закривають корком з термометром і мішалкою, при цьому термометр установлюють так, щоб ртутна кулька знаходився в пробірці на відстані 15 мм від дна і на рівній відстані від стінок

Після цього пробірку поміщають в охолоджувальну суміш і повільно понижують температуру. За 5°C до передбачуваної T_p пробірку виймають з охолоджувальної суміші і порівнюють з еталонним зразком. Якщо паливо в порівнянні з еталоном не змінилося, то процедуру повторюють до тих пір, поки не з'явиться каламут. За T_p приймають ту температуру, при якій спостерігається поява муті.

Після визначення T_p , ДП подовжує охолоджуватися для визначення температури застигання (T_z) відповідно до ГОСТ 20287-91 «Нафтопродукти. Методи визначення температур плинності та застигання». Метод полягає в

тому, що паливо яке випробовується, необхідно поступово охолоджувати з певною швидкістю доти, поки зразок не стане нерухомим. Ця температура приймається за T_3 .

Температура охолоджуючої рідини встановлюється на 5 °С нижче наміченої для визначення T_3 . Коли ДП в пробірці досягає цієї температури, пробірку треба вийняти з охолоджувальної суміші і спостерігати за зміщенням меніска палива, нахиливши пробірку під кутом 45 ° (рис. 3.5). Якщо меніск не змістився, то паливо лишається застиглим, і навпаки.

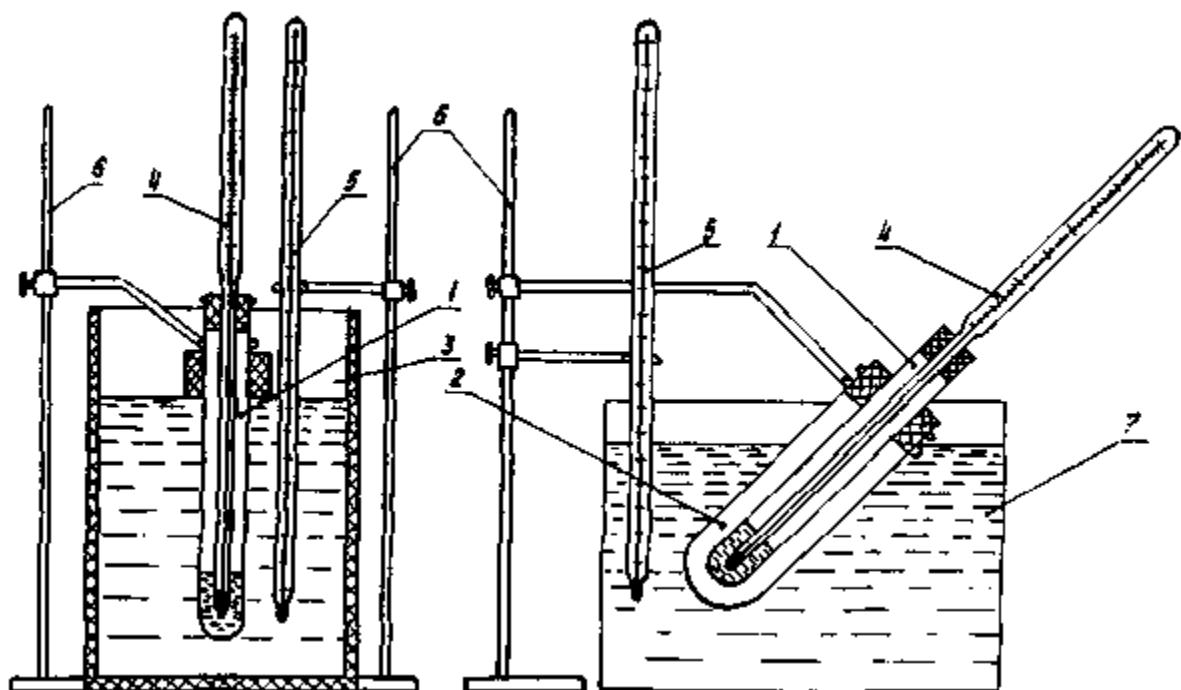


Рис.3.5. Прилад для визначення T_3

1 - пробірка хімічна зі сферичним дном з кільцевої міткою; 2 - пробірка-муфта зі сферичним дном; 3 - посудина для охолоджувальної суміші; 4 - термометр ртутний; 5 - термометр для вимірювання температури в посудині з охолоджувальною сумішшю; 6 - штативи з тримачами; 7 - охолоджувальна суміш

3.5. Розрахунковий метод визначення температури застигання

Для розрахунку використовувалися наступні формули:

Для визначення $t_{заст}$ застосовано рівняння розрахунку через в'язкість:

$$t_{заст} = \frac{4,254(\ln \nu_{50})^2 + 48,337 \ln \nu_{50} - 59,5}{1 + 0,184 \ln \nu_{50}}$$

Для знаходження температури застигання також застосовано температуру википання 96% фракції дизельного палива і формулу:

$$T_3 = 0,87 \cdot T_{к.к.} - 321,7$$

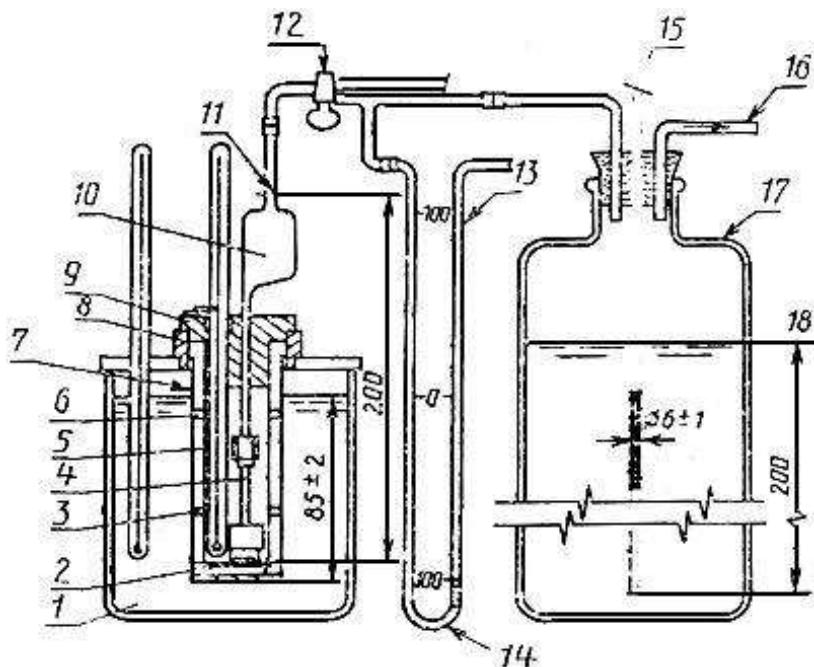
де $T_{к.к.}$ - температура википання 96% фракції, °C;

0,87 і 321,7 - емпіричні коефіцієнти.

3.6. Метод визначення граничної температури фільтрації (ГТФ)

Гранична температура фільтрації (ГТФ) визначалась згідно ГОСТ 22254-92 «Паливо дизельне. Метод визначення граничної температури фільтрованості на холодному фільтрі »

Суть методу є такою: ДП поступово охолоджують з інтервалами в 1 °C і відбирають в піпетку через фільтраційну сітку під вакуумом. Випробування ведуть до температури, при якій кількість кристалів парафіну, що виділилася з розчину на фільтр, викликає припинення або уповільнює потік палива так, що час наповнення піпетки перевищує 60 секунд. Температуру, при якій паливо в останній раз пройшло фільтрування вважається температурою ГТФ.



Малюнок 2.3 - Прилад для визначення ГТФ [20]

1 - охолоджуюча баня; 2 - ізоляюче кільце; 3,6 - прокладка; 4 - комплект фільтра; 5 - випробувальна ємність; 7 - кожух; 8 - підтримує кільце; 9 - корок; 10 - піпетка; 11 - позначка; 12 - запірний кран; 13 - U-подібний манометр; 14 - вода; 15 - з'єднання з атмосферою; 16 - з'єднання з вакуумним насосом; 17 - вакуумний резервуар; 18 - рівень води

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛДЖЕННЯ

Результати випробувань зразків дизельного пального до введення присадок для зразків №1 і №2 наведено в таблиці.

	Характеристика	№1	№2
1	Відносна експериментальна густина, $\text{г}/\text{см}^3$	0,8227	0,8258
2	Фракційний експериментальний склад		
	$T_{\text{початку кипіння}}$	138,0	147,0
	$T_{\text{відгонки 10\%}}$	178,0	190,0
	$T_{\text{відгонки 50\%}}$	248,0	255,0

	T _{відгонки 90%}	310,0	323,0
	T _{закінчення кипіння}	337,0	345,0
3	Молекулярна маса, г/моль	186,7	194
4	T _{помутніння, °C}	-26,0	-19,0
5	GТФ, °C	-26,5	-21,0
6	T _{застигання, °C}	-35,0	-28,0
7	Цетановий Індекс за формулою	50,72	51,76
8	Щ за номограмою ГОСТ 27768-88	51	51,3

Присадка №1 - Keroflux 3614

Присадка №2 – Dodiflow 5416

Результати після введення присадок у зразок палива №1

№	C _{мас} , %	Присадка №1				Присадка №2			
		T _{пом, °C}	GТФ, °C	T _{заст, °C}	Густин а, г/см ³	T _{пом, °C}	GТФ, °C	T _{заст, °C}	Густин а, г/см ³
1	0,0	-24,0	-26,0	-33,0	0,8228	-24,0	-26,0	-33,0	0,8225
	2								
2	0,0	-24,0	-27,5	-35,0	0,8226	-24,0	-28,0	-37,0	0,8224
	5								
3	0,0	-24,0	-29,0	-38,0	0,8225	-24,0	-30,0	-39,5	0,8223
	8								
4	0,1	-24,0	-30,5	-39,0	0,8223	-24,5	-32,0	-41,5	0,8220
5	1,0	-24,0	-32,0	-41,0	0,8213	-24,5	-33,0	-43,0	0,8209
0									

Густина дизельного пального 0,79 — 0,97 г/см³, температура спалаху 35—80°C (температура спалаху, визначена по ASTM D93, для дизельного палива не перевищує 70 °C). Температура перегонки, визначена по ASTM D86, для дизельного палива не повинна бути нижче 200 і вище 350 °C.

Результати після введення присадок у зразок палива №1

№	C _{мас} , %	Присадка №1				Присадка №2			
		T _{пом} , °C	ГТФ, °C	T _{заст} , °C	Густина, г/см ³	T _{пом} , °C	ГТФ, °C	T _{заст} , °C	Густина, г/см ³
1	0,02	-24,0	-26,0	-33,0	0,8228	-24,0	-26,0	-33,0	0,8225
2	0,05	-24,0	-27,5	-35,0	0,8226	-24,0	-28,0	-37,0	0,8224
3	0,08	-24,0	-29,0	-38,0	0,8225	-24,0	-30,0	-39,5	0,8223
4	0,1	-24,0	-30,5	-39,0	0,8223	-24,5	-32,0	-41,5	0,8220
5	1,00	-24,0	-32,0	-41,0	0,8213	-24,5	-33,0	-43,0	0,8209

Фракційний склад зразка палива №1 з присадками

№	C _{мас} , %	Фракційний склад					ЦІ за номограмою ГОСТ 27768-88
		T _{початку} кіпіння, °C	T _{відгонки} 10%, °C	T _{відгонки} 50%, °C	T _{відгонки} 90%, °C	T _{закінчення} кіпіння, °C	
Присадка №1							
1	0,02	138,0	177,0	239,0	309,0	334,0	50,0
2	0,05	137,0	174,0	238,0	299,0	328,0	50,0

3	0,08	135,0	171,0	235,0	292,0	324,0	51,0
4	0,1	135,0	169,0	232,0	290,0	317,0	51,0
5	1,00	132,0	167,0	225,0	284,0	313,0	51,5
Присадка №2							
1	0,02	137,0	175,0	238,0	307,0	330,0	50,5
2	0,05	137,0	171,0	233,0	297,0	326,0	50,5
3	0,08	136,0	166,0	229,0	294,0	320,0	51,0
4	0,1	136,0	162,0	226,0	293,0	318,0	51,0
5	1,00	134,0	160,0	221,0	288,0	315,0	51,0

Результати після введення присадок у зразок палива №2

№	C _{мас,} %	Присадка №1				Присадка №2			
		T _{пом} , °C	ГТФ, °C	T _{заст} , °C	Густина, г/см ³	T _{пом} , °C	ГТФ, °C	T _{заст} , °C	Густина, г/см ³
1	0,02	-19,0	-21,0	-31,0	0,8255	-19,0	-22,0	-30,0	0,8257
2	0,05	-19,0	-22,0	-35,0	0,8249	-19,0	-23,0	-34,0	0,8240
3	0,08	-19,0	-23,5	-37,0	0,8231	-19,5	-25,5	-38,0	0,8233
4	0,1	-19,5	-26,5	-39,0	0,8217	-20,0	-27,0	-39,0	0,8210
5	1,00	-19,5	-28,0	-41,0	0,8203	-20,0	-29,0	-42,0	0,8193

Фракційний склад зразка палива №2 з присадками

№	Фракційний склад						
	C _{мас, %}	T _{початку}	T _{відгонки}	T _{відгонки}	T _{відгонки}	T _{закінчення}	ЦІ за

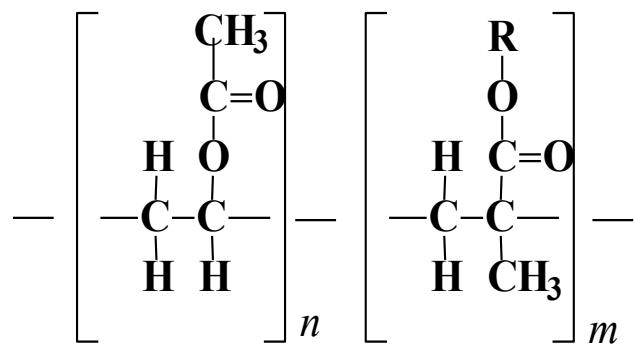
		кипіння, °C	10%, °C	50%, °C	90%, °C	кипіння, °C	номограмою ГОСТ 27768-88
Присадка №1							
1	0,02	146,0	189,0	254,0	321,0	342,0	51,0
2	0,05	144,0	186,0	253,0	318,0	339,0	51,5
3	0,08	143,0	183,0	251,0	314,0	337,0	51,5
4	0,1	142,0	180,0	247,0	312,0	334,0	52,0
5	1,00	139,0	174,0	243,0	305,0	329,0	52,0
Присадка №2							
1	0,02	147,0	188,0	253,0	320,0	343,0	51,0
2	0,05	146,0	186,0	250,0	319,0	340,0	51,0
3	0,08	144,0	183,0	249,0	313,0	336,0	51,5
4	0,1	143,0	181,0	245,0	310,0	335,0	51,5
5	1,00	139,0	177,0	239,0	307,0	330,0	51,5

Дослідження впливу присадок депресорних присадок на дизельне паливо передбачає вивчення методик з визначення експлуатаційних властивостей дизельного палива, дизельного палива з депресорними присадками. Основними показниками для низькотемпературного дизельного палива були обрані:

- температура застигання (T_3)
- гранична температура фільтрування (ГТФ).

У роботі були проведені дослідження впливу депресорних присадок Keroflux ES 6100 (A) і Difron 315 (B) на низькотемпературні властивості дизельного палива.

Активною речовиною в обох вибраних присадках є кополімер вінілацетату з алкілметакрилатами (вміст його в присадці А 60-75%, в присадці В - 70-85%).



У роботі був обраний зразок товарного літнього дизельного палива, в який вводилися: присадка (А) в концентраціях 0,10, 0,20, 0,30, 0,50% мас. і присадка (В) в концентраціях 0,10, 0,20, 0,40, 0,45, 0,5, 0,55, 0,6, 0,7% мас.

На рисунках 1-2 показано вплив даних присадок на низькотемпературні властивості дизельного палива.

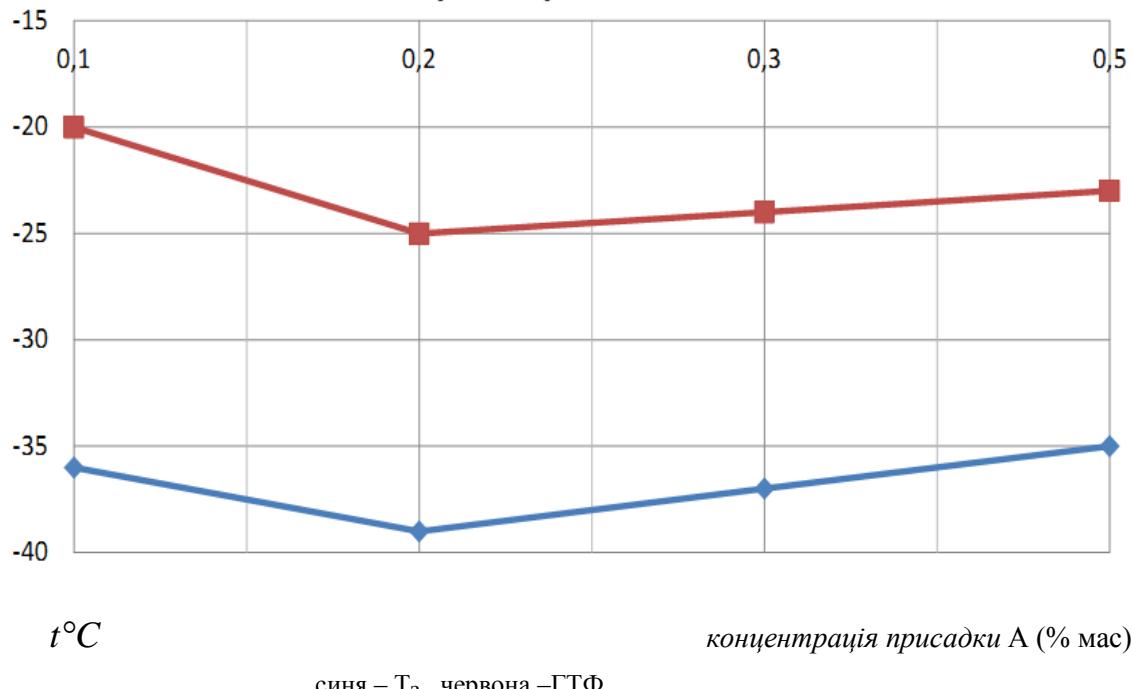


Рис.1. Залежність температури застигання T_3 і граничної температури фільтрації ГТФ від концентрації депресорної присадки А

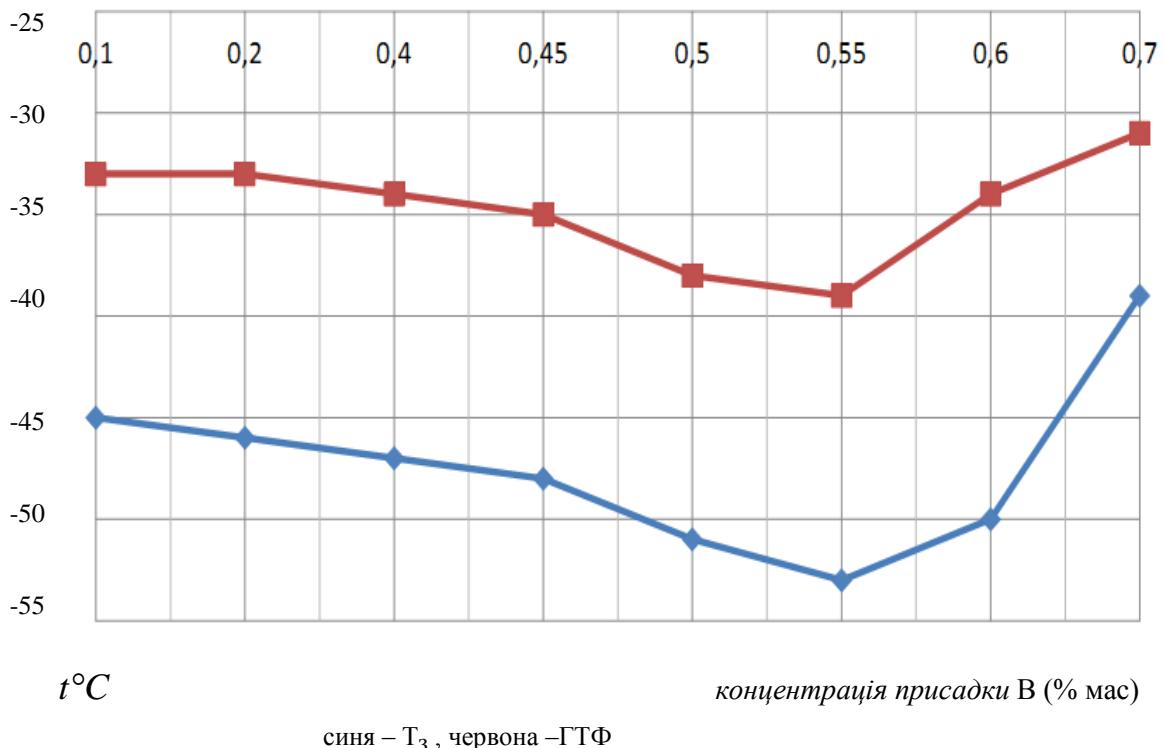


Рис. 2. Залежність температури застигання T_3 і граничної температури фільтрації ГТФ від концентрації депресорної присадки В

З наведених даних видно, що характер поведінки депресорних присадок не схожий. При концентраціях 0,1, 0,2 % мас. у палива, що містить присадку А спостерігається покращення низькотемпературних показників, але зі збільшенням концентрації присадки низькотемпературні показники погіршуються. Депресорна присадка В досить добре покращує низькотемпературні показники, але при концентрації вище 0,55% мас. температура застигання і температура фільтрації збільшуються. Для присадки А максимальне зниження температури застигання (від мінус 28 ° С до мінус 39 ° С) і граничної температури фільтрації (від мінус 17 ° С до мінус 25 ° С) досягається при концентрації присадки в 0,2% (мас.). Максимальне зниження температури застигання (від мінус 28 ° С до мінус 53 ° С) і граничної температури фільтрації (від мінус 17 ° С до мінус 39 ° С) досягається при введенні 0,55% (мас.) присадки В.

Можливо, ці відмінності в поведінці двох присадок у паливі можна пояснити різною концентрацією активної речовини у присадках і кількістю

розвинника в них. Також поведінка присадок залежить від взаємного молекулярно-масового розподілу мономірних ланок молекулі полімеру (співвідношення вінілацетатних і алкілметакрилатних ланок). Чи не останню роль відіграє і розчинник, який впливає на структурно-об'ємний стан молекули полімеру: «клубок» або «нитка».

Виконані дослідження виявили високий депресорний ефект розглянутих присадок, що вводилися у зразок дизельного палива. (рис.3). Показано, що при мінімальній (0,1% мас.) концентрації присадок температура застигання палива знаходиться в межах від -36 ° С до -45 ° С, а гранична температура фільтрації – від -25° С до -33° С.

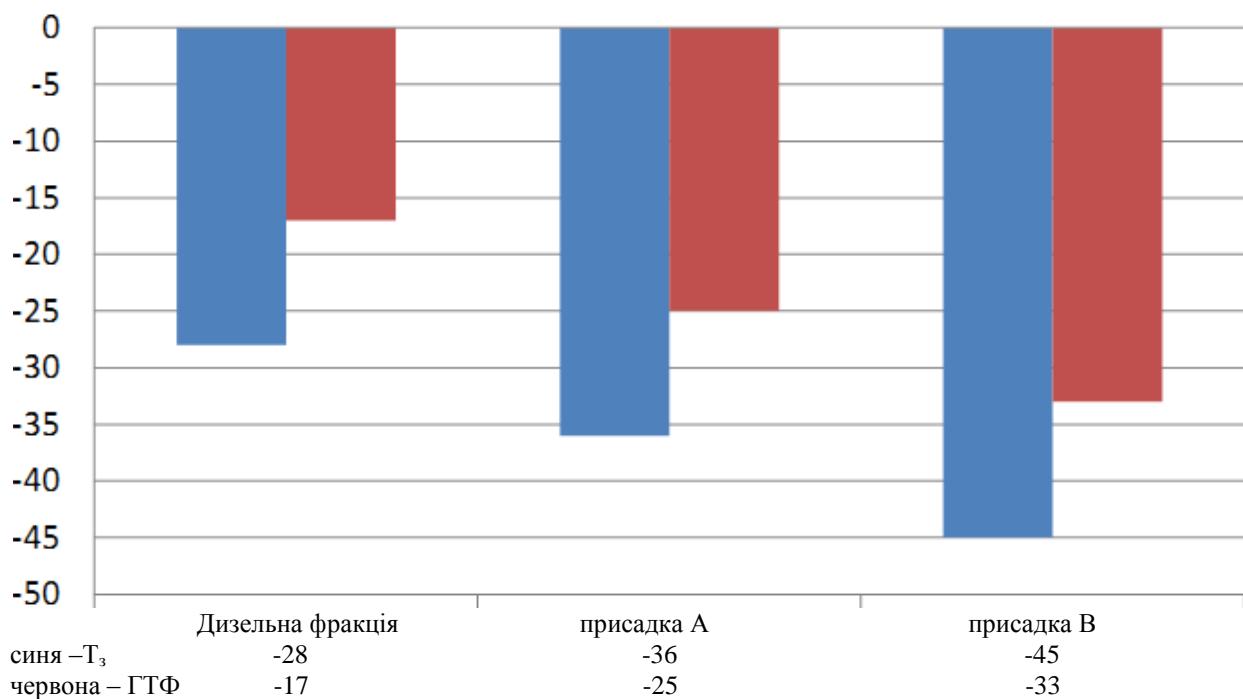


Рис.3. Вплив досліджуваних присадок (0,1% мас.) на низькотемпературні властивості дизельного палива

ВИСНОВКИ

Встановлено, що показники граничної температури фільтрації ГТФ і температури застигання T_3 характеризують різні фізичні явища, які відбуваються в дизельному паливі і, як наслідок, виявляються відмінності в дії присадок щодо зниження граничної температури фільтрації і T_3 : присадка В має кращі депресорні властивості при концентрації 0,55% мас, а присадка А - при концентрації 0,2

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Лях М. А., Дем'янюк О. С., Барилко О. С. Щодо питання використання присадок до палива за кордоном та в Україні // Збірник наукових праць Військового інституту Київського національного університету імені Тараса Шевченка.— 2009, Вип.17.[↑](#)
2. Бойченко С. В., Новікова В. Ф, Турчак В. М., Медвєдєва Т. В. Екологічні аспекти визначення вмісту сірки в нафтопродуктах. Вісник НАУ, 2010. №1. С. 219–222.
3. ДСТУ 8705:2017. Паливо дизельне тривалого зберігання. Технічні умови. Київ: «НДІ «МАСМА», 2017. 18 с.
4. DIN EN 590 European Standards. Automotive fuels—Diesel—Requirements and test methods (includes Amendment). 2017. 10. Farag H., Mochida I., Sakanishi K. Fundamental comparison studies on hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over CoMo-based carbon and alumina catalysts // Appl. Catal, 2000. V. 194. P. 147–157.
5. Каминский Э. Ф., Хавкин В. А., Курганов В. М. Деароматизация прямогонных дизельных дистиллятов при умеренном давлении водовода // Химия и технология топлив и масел, 1996. № 6. С. 13–14.
6. Gabric, B. Extraction of S- and N-Compounds from the Mixture of Hydrocarbons by Ionic Liquids as Selective Solvents. The Scientific World Journal. 2013. V. 14. № 5. P. 12953. doi: 10.1155/2013/512953
7. Rashidi, S. Removal of Sulfur and Nitrogen Compounds from Diesel Fuel Using MSU-S. Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology. 2015. V. 4. № 1. P. 1–16. doi: 10.22050/ijogst.2015.8603
8. 1. Нефтяное обозрение “Терминал” №21 (295) 22 мая 2006 г. / Эврика! В Украине наложено производство альтернативного вида топлива.
9. Розпорядження Міністра сільського господарства і праці від 5 липня 2005 р. з питання вимог щодо якості для рідких біопалив. Додаток №1, №2, №3. 3.

EN 14214 “Палива для автомобільних транспортних засобів. Метилові ефіри жирних кислот (FAME) для двигунів з автоматичним запалюванням (дизелях). Вимоги і методи досліджень”.

10. Указ Президента України “Про заходи щодо розвитку виробництва палива з біологічної сировини”.

11. Технічні умови “Біопаливо дизельне. Технічні умови. ТУ У 24,1-2055500133-001:2006”.

12. Вісник Львівського державного аграрного університету № 8, 2006 р., Можливості використання ріпаково-метилових ефірів як альтернативного пального для дизельних двигунів сільськогосподарської техніки.

13. <http://www.google.com.ua/search?hl=ru&q=EN+14214> meta=; 8. http://en.wikipedia.org/wiki/EN_14214.

14. Мурзин, Л.Г. Топливо, вода, смазка / Л.Г. Мурзин, В.М. Гончаров. – М.: Транспорт, 1981. - 253 с.

15. Меркурьев, Г.Д. Локомотивным бригадам о топливе и смазочных материалах / Г.Д. Меркурьев. - М.: Транспорт, 1988. - 125 с. З Аржанухин, Г.В. Эксплуатационные материалы: топливо, смазочные материалы и технические жидкости: учеб. пособие / Г.В. Аржанухин. - М.: МГИУ, 2006. - 83 с.

16. Васильев, В. Диметиловый эфир. Надежды конструкторов, водителей и экологов [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://os1.ru/article/5472-dimetiloviy-efir-nadejdykonstruktorov-voditeley-i-ekologov/>.

17. Данилов, А.М. Применение присадок в топливах / А.М. Данилов. - М.: Мир, 2005. - 288 с.

18. Кузнецов, А.В. Топливо и смазочные материалы: учебник / А.В. Кузнецов. - М.: КолосС, 2007. - 198 с.

19. Полянський, С.К. Експлуатаційні матеріали для автомобілів і будівельно-дорожніх машин: підручник / С.К.Полянський. - К.: Либідь, 2005. - 504 с.

20. Стрелко, В. Биодизель - актуальная идея столетней давности [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.biodiesel.com.ua/category//>

21. Стуканов, В.А. Автомобильные эксплуатационные материалы. Лабораторный практикум: учеб. пособие / В.А. Стуканов. - М.: ИД "Форум": ИНФРА-М, 2006. - 208 с.
22. Итинская, Н.И. Топливо, масла и технические жидкости [Текст]: справочник / Н.И. Итинская, Н.А. Кузнецов. - М.: ВО Агропромиздат, 1989. - 304 с.
- 23 Автомобильные эксплуатационные материалы зарубежного производства [Электронный ресурс]. - Режим доступа: http://vtk34.narod.ru/shevireva_avtmatzarub/intex/htm.
24. Капустин, В.М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками [Текст] / В. М. Капустин. - М.: КолосС, 2008. – 232 с.
25. Бойченко, С.В. Хімотологія: навч. посібник / С.В. Бойченко [та ін.]. - К.: Книжкове видавництво НАУ, 2006. - 160 с.
25. Звонов, В.А. Метанол как топливо транспортных двигателей / В. А. Звонов, В. И. Черных, В. К. Балакин. - Харков: Основа, 1990. – 154 с.
26. Кравець, А.М. Альтернативні види палива для двигунів внутрішнього згоряння: конспект лекцій / А. М. Кравець. - Харків: УкрДАЗТ, 2010. - 29 с
27. Жалкін Д.С., Жалкін С.Г. Хімотологія дизельних палив. Альтернативні види палива: Конспект лекцій. – Харків : УкрДУЗТ, 2016. - 42 с.