

Р. Р. Шарипов, Р. З. Фахрутдинов, Б. Р. Вагапов,
Д. А. Куряшов, Н. Ю. Башкирцева

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЯ В ДИЗЕЛЬНОМ ТОПЛИВЕ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ключевые слова: дизельное топливо, парафин, предельная температура фильтруемости, ультразвук, депрессорная присадка, спектроскопия фотонно-корреляционная.

Исследован процесс кристаллообразования в дизельном топливе при низких температурах. Методом динамического рассеяния света определено влияние температуры, депрессорных присадок, ультразвука на размер образующихся кристаллов парафина. Показано, что с понижением температуры и с течением времени размер кристаллов значительно увеличивается. Депрессорные присадки и ультразвук способны уменьшить размер образующихся кристаллов, однако в течение 4-х дней после ультразвукового воздействия размер кристаллов восстанавливается.

Key words: diesel fuel, paraffins, critical temperature of filtration, ultrasound, depressant, photonic correlation spectroscopy.

Low temperature crystallization process in diesel fuel was investigated. Method of dynamic light scattering was used in order to determine the influence of temperatures, depressants, ultrasounds on the size of forming paraffin crystals. It is presented that in a range of low temperatures the size of crystals continuously increase. Depressants and ultrasound are able to decrease the size of forming crystals, however in a four days after the impact of the mentioned processes is completed, the size of crystals recover.

Введение

Предельная температура фильтруемости (ПТФ) является одной из важнейших эксплуатационных характеристик дизельного топлива, которое определяет чувствительность к пониженным температурам дизельного топлива (ДТ). Изучение зависимости ПТФ от состава топлива дает возможность найти методы его улучшения [1].

В ДТ содержится довольно много углеводов с высокой температурой плавления. Для всех классов углеводов справедлива закономерность: с ростом молекулярной массы, а, следовательно, и температуры кипения, повышается температура плавления углеводов. Однако весьма сильное влияние на температуру плавления оказывает строение углеводорода. Углеводороды одинаковой молекулярной массы, но различного строения могут иметь значения температур плавления в широких пределах. Наиболее высокие температуры плавления имеют парафиновые углеводороды с длинной неразветвленной цепью углеводородных атомов [2].

Таким образом, по изменению размеров кристаллической структуры условно можно судить об ПТФ дизельного топлива. Тем самым можно утверждать, что ПТФ ДТ зависит от содержания н-парафинов. Исследование кристаллической структуры, распределение кристаллов по их размерам может дать весьма полезную информацию для управления величиной ПТФ для дизельных фракций.

В летнем топливе содержатся растворенные парафины, которые при охлаждении начинают кристаллизоваться. Для практической реализации недостаточно сведений о характере кристаллов, об их поведении во времени, при изменении температуры и состава.

ДТ очень чувствителен к пониженным температурам из-за присутствия в нём парафиновых частиц, применение его приводит к снижению надежности работы, к поломке двигателя. Поэтому исследование влияния кристаллообразования на ПТФ дизельного топлива, в том числе, направлено на решение проблемы улучшения его качества.

Экспериментальная часть

Объектом исследований было выбрано зимнее дизельное топливо. Ввиду того что температурный интервал исследований был ограничен возможностями исследовательского оборудования, необходимо было создать искусственное топливо с ПТФ выше -11°C , с различным содержанием парафинов выделенных из той же фракций и, следовательно, различными низкотемпературными свойствами.

Анализ размеров парафинов в ДТ проводился на спектрометре Photocor Complex методом фотонно-корреляционной спектроскопии (ФКС), основанном на анализе автокорреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света. Метод ФКС является бесконтактным, не вносящим возмущения в исследуемую среду. Данный метод не требует калибровки с использованием стандартных образцов или специального приготовления образцов, необходимой является лишь предварительная очистка исследуемых растворов от пыли.

Были исследованы ДТ с ПТФ= -3 и -8 , для каждого топлива были определены размеры парафинов при температурах $+6^{\circ}\text{C}$, 0°C , -6°C , изменение этих парафинов со временем, с добавлением депрессорных присадок (ДП) и воздействием ультразвука (УЗ).

ПТФ для исследуемых образцов был определен с помощью прибора ПТФ ЛАБ – 11. Метод исследования заключается в постепенном охлаждении испытуемого топлива с интервалами в

1°С и стекании его через проволочную фильтрационную сетку при вакууме. Определение ведут до температуры, при которой кристаллы парафина, выделенного из раствора на фильтр, вызывают прекращение или замедление протекания в такой степени, что время наполнения пипетки превышает 60 с, или топливо не стекает полностью обратно в измерительный сосуд (ГОСТ 22254-92).

Обсуждение результатов

В результате исследования выявлено, что введение в топливо н-парафинов от 5 до 20 масс.% приводит к резкому повышению ПТФ топлива. При более низких концентрациях н-парафинов их количества недостаточно для образования в топливе связанной кристаллической структуры и повышения ПТФ, а при более высоких концентрациях парафинов рост ПТФ становится незначительным. Результаты исследования влияния содержания н-парафинов, ДП и УЗ на ПТФ дизельного топлива приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Результаты ПТФ для ДТ

Состав ДТ	ПТФ
1. ДТ зимнее	-11
2. ДТ зимнее+УЗ	-12
3. ДТ зимнее+ДП	-21
4. ДТ зимнее+25% масс. парафина	-3
5. ДТ зимнее+25% масс. парафина+ДП	-7
6. ДТ зимнее+6,25% масс. парафина	-8
7. ДТ зимнее+6,25% масс. парафина+ДП	-15

Из табл. 1 видно, что наименьшими значениями ПТФ обладает ДТ, содержащее ДП. ДП замедляет рост парафиновых кристаллов, тем самым процесс пропускания ДТ через фильтр может происходить при более низких температурах. Использование присадок снижает температуру застывания, препятствуют образованию кристаллической решетки, и уменьшает их размеры. При этом общее количество н-парафиновых углеводородов не снижается.

Значения ПТФ при разной концентрации парафина различны. Чем больше количество парафина, тем легче образовывать кристаллическую решетку при более высоких температурах.

Процесс кристаллизации состоит из двух одновременно идущих процессов зарождения и роста кристаллов.

В ДТ вначале образуются центры кристаллизации, вокруг которых группируются атомы, образуя соответствующую кристаллическую решетку. Минимальный размер способного к росту зародыша называется критическим размером зародыша, а такой зародыш – устойчивым [3]. При высокой скорости охлаждения фракции или при сравнительно высокой вязкости образуется много мелких зародышей.

При этом кристаллизация протекает не во всем объеме, а лишь там, где возникнут зародыши. Факторами, влияющими на появление зародышей, являются не только переохлаждение и повышение

концентрации парафина в растворе, но и присутствие посторонних обломков кристаллов или пылинок, на поверхности которых собираются частицы, упрощая этим начало кристаллизации [3].

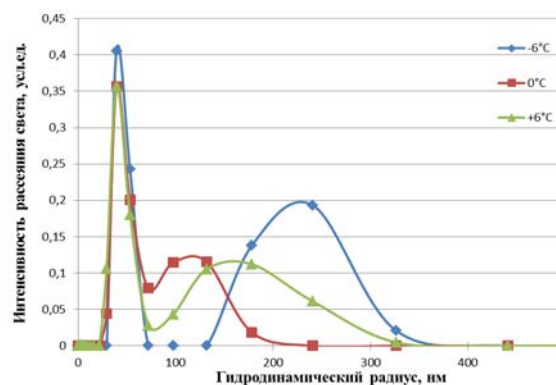


Рис. 1 – Значение размеров кристаллов для ДТ с ПТФ= -8 при +6,0,-6.°С

На рис.1, 2 для ДТ с ПТФ=-8 и -3 соответственно, приведены размеры кристаллов парафинов при разных температурах (от плюс 6°С, 0 и минус 6°С).

Из рис.1 видно, что в ДТ с ПТФ= -8 наблюдается образования двух видов кристаллов: это небольшие кристаллы со средним размером 30 нм который по мере охлаждения не изменяется и более крупные кристаллы с размером 115 нм. При этом, понижение температуры сопровождается ростом кристаллов более крупных размеров.

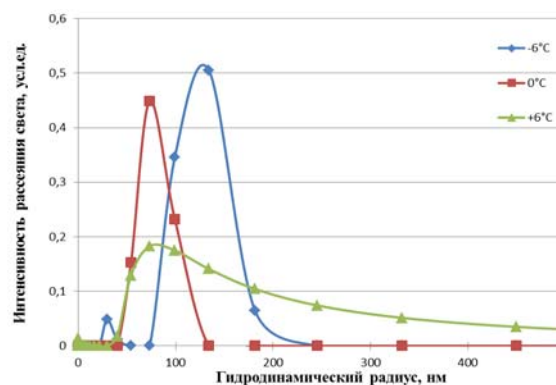


Рис. 2 – Значение размеров кристаллов для ДТ с ПТФ= -3 при +6,0,-6.°С

В ДТ с ПТФ= -3 образуются кристаллы только одного размера, который увеличивается при понижении температуры.

По мере охлаждения жидкости ее частицы замедляют свое хаотическое движение, при достижении определенной, достаточно низкой температуры скорость частиц уже столь мала, что некоторые из них под действием сил притяжения начинают пристраиваться одна к другой, образуя кристаллические зародыши. Увеличиваясь, кристаллики наталкиваются друг на друга, в местах соприкосновения рост прекращается, и затвердевшее тело получает зернистое строение [3].

Это подтверждается полученными данными при температуре -6°C .

Далее в работе было рассмотрено влияние депрессорных присадок на размеры выпадающих парафинов. Назначение депрессорных присадок — снижение температуры застывания и ПТФ дизельных топлив.

Добавление в исследуемые образцы депрессорных присадок несколько меняет наблюдаемую картину кристаллообразования. Это связано с механизмом действия присадок, которые образуют совместные ассоциаты с компонентами топлив, следствием которой является уменьшение размеров кристаллизирующихся *n*-парафинов. Присадка добавлялась в количестве, обычно рекомендуемом для дизельных топлив - 0.3 масс.%. Депрессор должен хорошо растворяться в нефтепродукте для более эффективного взаимодействия с входящими в его состав парафинами, поэтому рекомендуется использовать ДП при комнатной температуре, а лучше добавлять в нагретое ДТ. Эффективность депрессанта, помимо их воздействия на структуру кристаллов парафинов, определяется кинетикой кристаллизации последних. Скорость роста кристаллов не должна превышать скорость роста взаимодействия депрессора с парафинами, иначе образование пространственного каркаса не предотвращается, так как депрессант не успевает оказать «свое» влияние [4].

Из рис. 3 следует, что действие ДП направлено на снижение количества мелких кристаллов. Депрессоры препятствуют не возникновению кристаллов парафинов, а только их росту. Этот вывод подтверждается тем, что депрессоры не влияют на температуру помутнения топлив ($T_{\text{п}}$), которая нормируется стандартами.

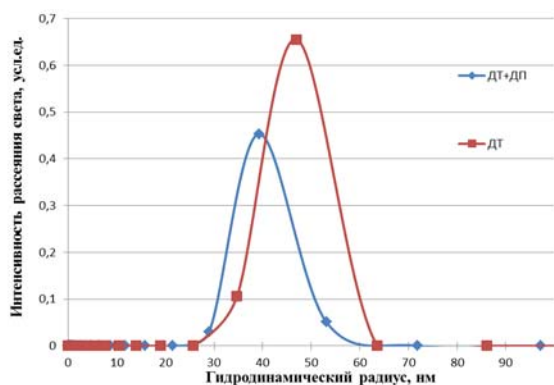


Рис. 3 – Значение размеров кристаллов для ДТ с ДП

Существует предельное содержания парафинов в топливе, при котором действие депрессоров проявляется. Если парафинов слишком много, то эффективность присадок снижается. Наибольший эффект присадок зависит от природы топлива. Следовательно, каждому топливу приходится подбирать присадку с индивидуальными физико-химическими характеристиками. [5].

Многие авторы отмечают, что только предварительно депарафинированное ДТ

восприимчиво к действию присадок [1-5]. Поэтому применение присадок не исключает необходимость процесса депарафинизации.

В рамках данной работы также было исследовано воздействие ультразвука на топливо с ПТФ -8 при -6°C с помощью установки ИЛ 100-6/1-22/44, с частотой 22кГц и мощностью 700Вт (рис. 4).

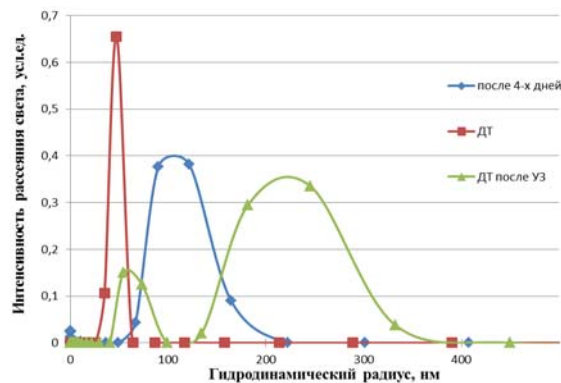


Рис. 4 – Значение размеров кристаллов для ДТ с УЗ обработкой

После ультразвукового воздействия крупные парафины разрушились до размеров зародышей, однако через некоторое время (на нашем примере через 4 дня) зародыши начинают связываться между собой и укрупняться. С течением времени происходит рекристаллизация мелких кристаллов в более крупные.

В общих чертах объяснение диспергирующего действия ультразвука сводится к тому, что достаточно мощная упругая волна вызывает кавитацию главным образом на поверхности раздела фаз. Под действием больших ударных напряжений от захлопывания кавитационных каверн частицы дисперсной фазы дробятся [6-7].

По мнению С.А. Недужего [8], возмущения на различных частотах в широком диапазоне ультразвука имеют одинаковую природу. Формирование возмущений начинается с определенной пороговой интенсивности волны. Действие отдельного возмущения на определенной частоте практически не зависит от интенсивности ультразвука, с увеличением интенсивности ультразвука увеличивается не мощность, а количество возмущений. Действие отдельного возмущения на диспергируемую массу направлено в сторону кавитационного пузырька, энергетически наиболее выгодно возникновение возмущения у границы раздела жидкости с твердым телом.

Таким образом ультразвуковое воздействие разрушает кристаллы парафинов до размеров зародышей, но через 2-3 дней они возвращаются в прежние размеры.

Распад зародыши связан либо с собственными колебаниями, либо с бомбардировкой их свободными частицами. Однако для начала кристаллизации необходимо, чтобы зародыш достиг критической величины, т.е. содержал такое количество частиц, при котором присоединение

следующей частицы сделало бы разрастание зародыша энергетически более выгодным, чем его распад (растворение). Такая возможность для большинства веществ возникает либо с понижением температуры, в результате чего уменьшаются температурные колебания, либо с повышением концентрации вещества в растворе или газе, что приводит к увеличению вероятности встречи частиц друг с другом, то есть к возникновению зародышей.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. С понижением температуры и с течением времени зародыши кристаллов связываются между собой и образованием парафиновых кристаллов большего размера, причем возможно образование нескольких групп парафинов с различными средними размерами.

2. Ультразвуковое воздействие разрушает кристаллы парафинов до размеров зародышей, однако через определенное время возможно восстановление размеров кристаллов до прежних величин.

3. ДП могут действовать избирательно на рост кристаллов парафинов, поэтому для каждого типа сырья необходимо подбирать присадки с учетом особенностей кристаллообразования данным видом сырья.

Литература

1. Фахрутдинов Р.З., Ганиева Т.Ф. Низкотемпературные характеристики нефтяных топлив и масел. – 2012 - №1.

2. Энглин, Б.А. Применение жидких топлив при низких температурах / Б.А. Энглин. – М.: Химия, 1980. – 208 с.
3. Ахметов А.И. Депрессорные присадки и механизм их действия / А.И. Ахметова // Химия и технология топлив и масел. – 1985. – № 2. – С. 45–46.
4. Данилов, А.М. Присадки к топливам / А.М. Данилов // Химия и технология топлив и масел. – 1987 – № 3 – С. 42 – 44.
5. Валиев Д. З., Кемалов А. Ф., Кемалов Р. А. Перспективы создания прогрессивного технологического комплекса производства модифицированных дизельных топлив. // Вестник Казанского технологического университета. – 2011.-№ 9, С. 201-204.
6. Репях Н. А., Ганиева Ю. М., Юсупова Т. Н., Бишимбаев К.З, Башкирцева Н. Ю. Использование метода термического анализа для оценки эффективности действия ультразвуковой обработки на нефтебитумные породы. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012.- № 6, С. 170-173.
7. Кемалов, А.Ф. Влияние ультразвуковой обработки на депрессорные свойства растворов полимера / А.Ф. Кемалов, Т.Ф. Ганиева, Р.З. Фахрутдинов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – № 12. – С. 32 – 34.
8. Недужий С.А. «О характере возмущений, вызывающих образование дисперсной фазы эмульсии в акустическом поле». Акустический журнал. - 1964, т. 10, -№ 4, С 45-464.

© **Р. Р. Шарипов** – магистр каф. химической технологии переработки нефти и газа, КНИТУ, sharipovrustem@yandex.ru; **Р. З. Фахрутдинов** – канд. хим. наук, профессор каф. химической технологии переработки нефти и газа, КНИТУ, frz07@mail.ru; **Б. Р. Вагапов** – аспирант каф. химической технологии переработки нефти и газа, КНИТУ, boulat88@gmail.com; **Д. А. Курышов** – канд. хим. наук, доцент каф. химической технологии переработки нефти и газа, КНИТУ, vavilon9@gmail.com; **Н. Ю. Башкирцева** – д-р техн. наук, профессор, зав. каф. химической технологии переработки нефти и газа, декан факультета нефти и нефтехимии, КНИТУ, bashkircevan@bk.ru.

© **R. R. Sharipov** – master of the Department of Chemical Technology, Oil and Gas Processing, KNRTU, sharipovrustem@yandex.ru; **R. Z. Fakhrutdinov** – Candidate of Chemistry, professor of the Department of Chemical Technology, Oil and Gas Processing, KNRTU, frz07@mail.ru; **B. R. Vagapov** – graduate student of the Department of Chemical Technology, Oil and Gas Processing, KNRTU, boulat88@gmail.com; **D. A. Kuryashov** – Ph.D., associate professor of the Department of Chemical Technology, Oil and Gas Processing, KNRTU, vavilon9@gmail.com; **N. Yu. Bashkirtseva** – Dr.Sci.Tech., Professor, dean of faculty of oil and petrochemistry, head of the Department of chemical technology of oil and gas processing, KNRTU, bashkircevan@bk.ru.