

Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет
Кафедра Химической технологии топлива и Химической кибернетики



Качество топлив и смазочных материалов

«Введение в химмотологию»

**Киргина Мария Владимировна
ассистент каф. ХТТ и ХК**

● План



1.

Изменения состава и качества топлив и смазочных материалов в условиях производства и применения

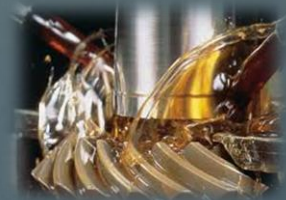
2.

Регулирование состава и качества топлив и смазочных материалов при производстве товарных продуктов



3.

Регулирование состава и качества топлив и смазочных материалов при хранении и применении



● **Качество топлив и смазочных материалов**

Необходимо регулировать состав и качество **топлив (Т)** и **смазочных материалов (СМ)** в условия промышленного производства и эксплуатации

При производстве:

регулирование производится с помощью современных технологических процессов и путем добавления присадок на стадии получения товарных продуктов (компаундирование).

В процессе применения:

для предотвращения (или минимизации) нежелательных изменений и для восстановления качества продукции используют:

- ✓ физические методы (фильтрование, сепарирование и т. д.);
- ✓ химические методы (гидрогенизация, применение реагентов и т.д.).



● Изменения состава и качества Т и СМ в условиях производства и применения

При производстве, транспортировании, хранении и применении Т и СМ протекают процессы, изменяющие их качество:

Физические:

- ✓ испарение легких фракций;
- ✓ загрязнение механическими примесями;
- ✓ поглощение влаги;
- ✓ кристаллизация;
- ✓ смешение с другими нефтепродуктами и др.

Химические:

- ✓ окисление углеводородов и гетероатомных соединений;
- ✓ полимеризация;
- ✓ коррозия металлов и др.

Физико-химические:

- ✓ коагуляция мехпримесей и продуктов окисления;
- ✓ сольватация;
- ✓ адсорбция и десорбция на металлических поверхностях узлов трения и др.



● Испарение легких фракций

Общие потери топлив от испарения $\approx 10\%$

Испарение бензинов приводит к:

- ✓ уменьшение октанового числа;
- ✓ ухудшение пусковых свойств;
- ✓ увеличение нагарообразующей способности топлива;
- ✓ увеличение износа деталей цилиндро-поршневой группы двигателя (смыв масляной пленки с внутренней поверхности цилиндра и поршня).



Испаряемость дизельных топлив значительно меньше, чем бензинов.

- ✓ скорость испарения дизельных топлив в двигателе больше скорости испарения бензинов в 10-15 раз.

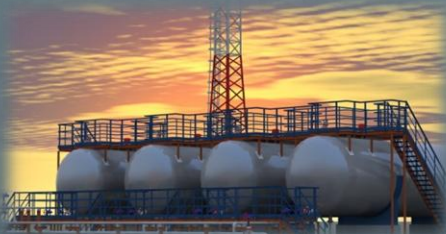
Испаряемость смазочных масел приводит к потерям масла и загрязнению окружающей среды.

● Испарение легких фракций

Пути снижения потерь от испарения:



- ✓ уменьшение газового пространства при хранении за счёт более полного заполнения резервуаров топливом;
- ✓ снижение колебаний температуры газового пространства за счёт окраски резервуаров в светлые тона;
- ✓ сооружение защитных экранов;
- ✓ хранение нефтепродуктов под землёй;
- ✓ содержание в исправном состоянии запорной арматуры (дыхательные клапана, прокладки, крышки);
- ✓ уменьшение количества перекачек топлива;
- ✓ налив нефтепродуктов только закрытым способом (не через люки резервуаров).



● Обводнение Т и СМ

поглощение влаги из атмосферы

конденсация воды из отработанных газов двигателя



Вода:

- ✓ повышает вязкость;
- ✓ ухудшаются низкотемпературные свойства;
- ✓ повышает температуру помутнения;
- ✓ снижает прокачиваемость и фильтруемость;
- ✓ ухудшает распыливание, испарение и горение (что снижает КПД двигателя);
- ✓ при замерзании воды, образуются кристаллы льда которые мешают подаче ГСМ;
- ✓ ухудшает антикоррозионные свойства масел;
- ✓ усиливает электрохимическую коррозию;
- ✓ вызывает разжижение смазок, гидролиз присадок.



0,1-0,2% воды, которая попала в масло, понижает процент присадки на 40-50% из-за выпадения присадки в осадок

● Загрязнение механическими примесями

Механические примеси в топливах – это смесь пыли и продуктов коррозии с адсорбированными на них смолистыми соединениями

Состав:

20-40 % мас. Si 30-40 % мас. Fe
30-50 % мас. O₂ 10-20 % мас. др.

Преобладающий размер
частиц 1-50 мкм.

● Загрязнение смолистыми веществами

Смолистые вещества в топливах откладываются на впускных трубопроводах и клапанах, нарушая их работу, вызывают нагарообразование в камерах сгорания и т.п.



- **Регулирование состава и качества Т и СМ при производстве товарных продуктов**

Химмотология начинается на предприятии по производству Т и СМ, где формируются их свойства

Выбор технологии (метода) регулирования состава и свойств Т и СМ зависит от предъявляемых требований



● **Технологические процессы регулирования состава и свойств бензинов при их производстве**

Процесс	Изменение состава	Изменение свойств
Каталитический риформинг	Превращение нафтенов в арены	
Изомеризация	Получение изоалканов из н-алканов C ₅ -C ₆	✓ повышение детонационной стойкости (ОЧ);
Алкилирование	Получение изоалканового компонента алкилированием изобутана олефинами	✓ улучшение экологических свойств;
Компаундирование, добавление присадок	Введение высокооктановых добавок (аренов, МТБЭ и др), антидетонационных присадок	✓ повышение химической стабильности при хранении и применении бензинов.



● **Технологические процессы регулирования состава и свойств реактивных топлив при их производстве**

Процесс	Изменение состава	Изменение свойств
Гидроочистка	Удаление меркаптанов, смолистых гетеросоединений	<ul style="list-style-type: none"> ✓ повышение термической стабильности; ✓ снижение коррозионной агрессивности.
Гидрирование	Снижение содержания аренов, удаление меркаптанов, смолистых, гетероатомных соединений	<ul style="list-style-type: none"> ✓ повышение теплоты сгорания, термической стабильности; ✓ снижение коррозионной агрессивности.
Добавление присадок	Введение антиокислительных, противоизносных, противоводокристаллизующих присадок	<ul style="list-style-type: none"> ✓ повышение химической стабильности, электропроводимости; ✓ улучшение противоизносных свойств; ✓ предотвращение образования кристаллов льда.



● **Технологические процессы регулирования состава и свойств дизельных топлив при их производстве**

Процесс	Изменение состава	Изменение свойств
Гидроочистка	Удаление меркаптанов, смолистых, гетероатомных соединений	<ul style="list-style-type: none"> ✓ повышение термической стабильности; ✓ снижение коррозионной агрессивности; ✓ улучшение экологических свойств.
Каталитическая депарафинизация	Удаление н-парафинов	<ul style="list-style-type: none"> ✓ улучшение низкотемпературных свойств.
Добавление присадок	Введение депрессорных присадок	<ul style="list-style-type: none"> ✓ улучшение низкотемпературных, противоизносных свойств.



● Технологические процессы регулирования состава и свойств смазочных масел при их производстве

Процесс	Изменение состава	Изменение свойств
Деасфальтизация гудрона	Удаление САВ из гудрона	✓ повышение термической стабильности.
Селективная очистка дистиллятных и остаточных масляных фракций	Удаление полициклических аренов с короткими боковыми цепями, САВ	✓ улучшение вязкостно-температурных свойств (повышение ИВ).
Депарафинизация	Удаление твердых углеводородов	✓ улучшение низкотемпературных свойств (снижение температуры застывания).
Гидроочистка	Удаление продуктов окисления, гетероатомных соединений	✓ повышение термической стабильности масел.

● Технологические процессы регулирования состава и свойств смазочных масел при их производстве

Процесс	Изменение состава	Изменение свойств
Гирокрекинг	Удаление гетероатомных соединений, расщепление и гидрирование осколков молекул и аренов, снижение ММ, плотности, вязкости	✓ получение масел с высокими термической стабильностью, низкозастывающими свойствами, высоким ИВ.
Гидродепарафинизация	Изомеризация, крекинг н-алканов	✓ получение масел с улучшенными низкотемпературными свойствами.
Гидроизомеризация	Изомеризация н-алканов, радикалов линейного строения в молекулах аренов	✓ улучшение низкотемпературных свойств.
Добавление присадок	Введение депрессорных, антиокислительных, противоизносных, антикоррозионных и др. присадок	✓ улучшение низкотемпературных свойств, химической стабильности, смазочных, защитных и др. свойств.

● **Технологические процессы регулирования состава и свойств товарных топлив и базовых масел при их производстве**

Процесс	Изменение состава	Изменение свойств
Компаундирование	Оптимизация группового и химического состава	Оптимизация физико-химических, эксплуатационных свойств



- **Регулирование состава и качества Т и СМ при хранении и применении**

При транспортировке, хранении и применения происходит изменение состава и ухудшение свойств Т и СМ.

Физические процессы удаления мех. примесей и воды из Т и СМ:

Отстаивание

Декантация

Центрифугирование

Фильтрация



● Загрязнение Т и СМ



Содержание мех.примесей в бензинах, реактивных и дизельных топливах в летний период в средней климатической зоне:

в резервуарах НПЗ	до 0,0002 % мас.
в железнодорожных цистернах	до 0,003 % мас.
в автоцистернах	до 0,0008 % мас.
в баках автомобилей	до 0,009 % мас.
в баках самолетов	до 0,0004 % мас.



Накопление мех.примесей в топливах приводит к:

- ✓ нарушению работы топливных фильтров;
- ✓ увеличению износа агрегатов топливно-масляных систем.

● Загрязнение Т и СМ

Нормы на содержание мех.примесей в Т и СМ:

Т и СМ	не более, % мас.
автомобильные, авиационные бензины, реактивные, дизельные топлива	отсутствие (визуальный контроль)
топлива для средне- и малооборотных дизелей	0,2
газотурбинные топлива	0,4
котельные топлива	2,5
автомобильные моторные масла	без присадок – отсутствие (визуальный контроль) с присадками – 0,03
дизельные масла	без присадок – 0,007 с присадками – 0,08
трансмиссионные масла	без присадок – 0,07 с присадками – 0,08
индустриальные масла	0,1
турбинные масла	отсутствие (визуальный контроль)

● Удаление примесей из Т и СМ

Разрушение суспензий твердых частиц загрязнений
(пыль, песок, продукты коррозии, осадки)
и эмульсий воды в Т и СМ

● Отстаивание

Скорость осаждения частиц определяется по формуле Стокса:

$$W = \left[\frac{2r^2}{9\eta} \right] (\rho_1 - \rho_0) g$$

где r – средний радиус частиц;

η – динамическая вязкость жидкой фазы;

$\rho_1 - \rho_0$ – разница плотностей частицы и жидкой фазы;

g – ускорение свободного падения.



● Отстаивание

- ✓ формула применима для частиц размером 0,1-100 мкм;
- ✓ наличие ПАВ, пузырьков воздуха, форма частиц влияют на скорость осаждения;
- ✓ из мазутов и масел можно удалить лишь частицы размером не менее 50-100 мкм.

Повысить скорость отстаивания возможно путем:

повышения температуры

применения коагулирующих присадок

Оптимальная температура отстаивания:

для **топлив** 40-70 °С.

для **мазутов и масел** 70-90 °С



● Отстаивание

В качестве ПАВ (0,005 %) используются:

- ✓ **неорганические электролиты**
(кальцинированная сода, Na_2SiO_2 , Na_3PO_4 и др.);
- ✓ **органические электролиты**
(ионогенные ПАВ);
- ✓ **неэлектролиты**
(неионогенные ПАВ типа 2-бензтиазола, октадециламида γ -оксимасляной кислоты,
для масел – алкил и алкиларилсульфонаты типа алкилбензол- и алкилтолуолсульфоната);
- ✓ **гидрофильные высокомолекулярные соединения;**
- ✓ **поверхностно-активные коллоиды.**



● Центрифугирование (сепарация)

процесс разделения суспензий или эмульсий в поле центробежных сил, возникающих при вращении сплошного или перфорированного барабана с загруженным в него Т и СМ

Скорость сепарации частиц по сравнению с осаждением увеличивается в N раз:

$$N = \sqrt{K_{\text{ц}}} = \sqrt{\omega^2 R / g},$$

где $K_{\text{ц}}$ – фактор разделения;

ω – угловая скорость вращения барабана;

R – расстояние частицы от оси центрифуги.



● Фильтрация

Скорость фильтрации (C) определяется объемом фильтрата (V), прошедшего через единицу поверхности фильтрующего материала (F) в единицу времени (τ):

$$C = V / F \cdot \tau$$

Работоспособность фильтра контролируют по перепаду давления (ΔP) до и после фильтрующей перегородки:

$$\Delta P = C \cdot R$$

где R – сопротивление при фильтрации
(включая сопротивление осадка и сопротивление фильтрующей перегородки)

● Фильтрация



Скорость фильтрации при наличии на фильтре слоя осадка плотностью (ρ_{oc}) определяется:

$$C = dV / Fd\tau = \Delta P / \rho_{oc} x / F + R_{\phi}$$

где R_{ϕ} – сопротивление фильтрующей перегородки;
 x – объемная концентрация осадка в фильтрате:

$$x = V_{oc} / V$$



● Фильтрация

Для отделения воды из Т и СМ используют коагулирующую и лиофобную (водоотталкивающую) перегородки

Сепарация происходит в результате контакта капли воды с поверхностью перегородки → вытеснения топлива или масла → адгезии воды на поверхности перегородки → коалесценции капель → отделении нескоагулированных капель воды в отстойник

Для фильтрации Т и СМ используются:

- ✓ пропитанная бакелитом бумага;
- ✓ тканые и нетканые натуральные и синтетические материалы;
- ✓ металлические сетки;
- ✓ металлокерамика.



● Восстановление качества некондиционных Т и СМ

Наиболее распространенный метод – смешение с продуктами аналогичной марки, но имеющими запас качества по основным показателям

Перемешивают продукты **циркуляцией** с помощью насоса до достижения одинаковой плотности в верхнем, среднем и нижнем слоях смеси.

Для предотвращения или минимизации ухудшения качества продуктов необходимо уметь **прогнозировать** направление и глубину изменений состава и свойств Т и СМ

● Восстановление качества некондиционных Т и СМ

*Методы прогнозирования
изменений состава и свойств Т и СМ:*

Экстраполяция

регрессионный анализ.

Физическое моделирование

проведение экспериментальной работы с интенсификацией процесса хранения или применения повышенной температуры, концентрации кислорода, катализа и других факторов.

Математическое моделирование