

**Геннадій Сіренко**

**Віктор Кириченко**

**Ірина Сулима**

Світлої пам'яті  
професора, доктора медичних  
наук, фізико-хіміка, біохіміка  
Івана Віцентовича Мазепи  
(30.01.1938 – 21.10.2017)  
присвячуємо!

**Фізико-хімія  
паливно-мастильних  
матеріалів**

Івано-Франківськ  
Видавець Супрун В. П.  
2017

УДК 35.514+36.513+39.3382.32+39.5282.32

ББК 36.513+35.514

С 40

*Друкується за рішенням Вченої Ради Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника від 1.03.2016 року (протокол № 2) відносно монографії та кафедри теоретичної та прикладної хімії від 03.10.2017 року (протокол № 2) і вченої ради факультету природничих наук від 30.10.2017 року (протокол № 2) відносно підручника.*

#### **Автори:**

**Сіренко Геннадій Олександрович** - заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії технологічних наук України, доктор технічних наук, професор (м. Івано-Франківськ).

**Кириченко Віктор Іванович** - доктор педагогічних наук, кандидат хімічних наук, професор (м. Хмельницький).

**Сулима Ірина Володимирівна** - магістр (м. Калуш Івано-Франківської області).

#### **Рецензенти:**

**Будзуляк І. М.** – доктор фізико-математичних наук, професор (м. Івано-Франківськ).

**Коцюбинський В. О.** – доктор фізико-математичних наук, професор (м. Івано-Франківськ).

**Мироноук І. Ф.** – доктор хімічних наук, професор (м. Івано-Франківськ).

#### **Сіренко Г. О., Кириченко В. І., Сулима І. В.**

С 40 Фізико-хімія паливно-мастильних матеріалів: [монографічний підручник (спеціальний курс лекцій)] [за ред. Г. О. Сіренка] / Г. О. Сіренко, В. І. Кириченко, І. В. Сулима. – Івано-Франківськ : Супрун В. П., 2017 – 508 с. – Літ. – 366. – Форм. 167. – Рис. 119. – Табл. 132. – 100 прим.

Монографічний підручник із загального курсу лекцій «Фізико-хімічні основи сучасного паливно-мастильного матеріалознавства» адресується студентам-магістрантам спеціальностей «хімія», «хімічна інженерія», «фізична інженерія», «матеріалознавство» та науковцям, що зайняті розробкою нових паливних та мастильних матеріалів, інженерному складу, що зайняті технологіями виробництва і застосування традиційних та нових паливних та мастильних матеріалів та мастил професорсько-викладацькому складу, що читають лекції та проводять практичні та лабораторні заняття з фізико-хімії та технології паливно-мастильних матеріалів.

УДК 35.514+36.513+39.3382.32+39.5282.32

ББК 36.513+35.514

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
© Сіренко Г. О., Кириченко В. І., Сулима І. В., 2017 р.

## Світлій пам'яті вченого та педагога

Народився 30 січня 1938 року в Галицькому районі Івано-Франківської області.

З 1959 до 1968 навчався в Івано-Франківському державному медичному інституті, спочатку як студент, а надалі – як аспірант кафедри біохімії. Тема кандидатської дисертації «Мікроелементи і металопротеїди при експериментальному лейкозі».

Після захисту дисертації з 1968 року асистент кафедри біохімії Івано-Франківського державного медичного інституту, а в 1972 році обраний на посаду доцента цієї кафедри.

У 1988 році обраний за конкурсом на посаду завідувача кафедри загальної та біоорганічної хімії.

У 1990 році захистив докторську дисертацію за спеціальністю «біохімія» на тему «Модифікуючі ефекти металів на фізико-хімічні властивості нуклеїнових кислот в нормі і при лейкозі». У тому ж році присвоєно звання професора кафедри загальної та біоорганічної хімії.

З 2001 року – професор кафедри біохімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

За час трудової діяльності опублікував більше 150 наукових праць, в тому числі 2 монографії, 3 патенти на винаходи. Підготував 3 кандидати наук. Результати наукових досліджень апробовано на наукових конференціях та конгресах в США, Австрії, Франції, Словенії, Норвегії, Іспанії та Португалії. Особливий інтерес світової спільноти викликали оригінальні дослідження вільнорадикальних процесів у нуклеїнових кислотах та їх компонентах та розробка технології дослідження канцерогенних властивостей хімічних речовин.

У 1991 році був організатором міжнародного конгресу з лабораторної діагностики в м. Івано-Франківську, в роботі якого приймали участь 550 делегатів з 45 країн світу і 37 фірм, які представили сучасну світову апаратуру з клінічної діагностики та екологічних досліджень.

У 1994 році лабораторія, отримавши статус проблемної, стала базою циклової спеціалізації викладачів вузів України та іноземних студентів і практикантів. На базі проблемної лабораторії біохімічної екології пройшли спеціалізоване стажування і отримали міжнародні сертифікати студенти та наукові співробітники з вузів Фінляндії, Норвегії, Словенії, Швейцарії, Ірландії та багатьох вузів України.



### МАЗЕПА ІВАН ВІЦЕНТОВИЧ

*доктор медичних наук,  
професор кафедри біохімії*

З 1992 по 2002 роки дана лабораторія була атестована Держстандартом України на право нормування хімічних речовин для обґрунтування гранично допустимих концентрацій. Співробітниками проблемної лабораторії обґрунтовано за цей час 11 ДЕСТів (державних стандартів).

Спеціалізований комітет Міністерства охорони здоров'я атестував проблемну лабораторію на право проведення повного спектру токсикологічних досліджень, яких за цей досліджено більше 100 хімічних речовин.

У 1996 році обраний членом Європейської біохімічної асоціації, а в 1998 році обраний членом Міжнародної токсикологічної асоціації.

Створив і очолив громадську організацію «Карпатський науково-дослідний інститут проблем захисту генофонду населення».

У 1994 році за ініціативою Міжнародного екологічного фонду «Aqua vitae» створив і очолив Західний філіал цього фонду. У 1996 році обраний членом редакційної колегії журналу «Клінічна лабораторна діагностика». У 1998 році обраний головою асоціації «Вчені Прикарпаття».

Основними напрямками наукової роботи є:

- Розробка короткотермінових методів вивчення процесів мутагенезу та канцерогенезу хімічних речовин на біологічних моделях без використання експериментальних тварин. Запропонована система методів дає можливість об'єктивно обґрунтувати оцінку мутагенезу та канцерогенезу хімічних речовин, скоротивши тривалість біологічних досліджень в порівнянні з існуючими методами в 30 – 40

разів, суттєво зекономивши хімічні реактиви та людські ресурси. Запропонована технологія на запрошення оргкомітету оприлюднена на американо-російському симпозиумі, після обговорення матеріали були опубліковані в колективній монографії.

- Відкриття процесів вільнорадикального окислення в нуклеїнових кислотах ракових тканин, що підтвердило вільнорадикальну гіпотезу виникнення раку Н.М.Ємануеля.

- Вивчення в співавторстві з професором Мазепою М.А. фізико-хімічних особливостей ДНК та ДНК-вмісних імунних комплексів при системних захворюваннях сполучної тканини.

- Міжнародна співпраця та підготовка студентів і практикантів за фізико-хімічними методами аналізу вторинної структури нуклеїнових кислот, ранньою онкомаркерною діагностикою, хімічний аналіз біосфери в умовах техногенного забруднення.

За час роботи в Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника створив та провів атестацію в Державному комітеті України з питань технічного регулювання лабораторії фізико-хімічного аналізу нуклеїнових кислот та лабораторії з атомної спектральної емісії з індуктивно зв'язаною аргонною плазмою.

Створена наукова комплексна програма та науковий колектив для проведення екологічних досліджень на Прикарпатті з метою формування «Медико-екологічного атласу Прикарпаття».

## Передмова

У курсі лекцій (частина I) розглядаються питання систематики традиційних паливних матеріалів, техніко-економічної та екологічної аналізи стану їх сировинних ресурсів і виробництва. Приведені основні фізико-хімічні і функціональні властивості традиційних палив та їх триботехнічні показники. Належна увага приділена альтернативним сировинним джерелам, тенденціям розвитку та інноваційним досягненням галузі, зокрема: воднева енергетика, "синтетичні" палива, біокомпоненти для сучасних композиційних палив, розробленими методами і технологіями одержання нових продуктів і раціонального їх використання.

У курсі лекцій (частина II) розглянуті питання: властивостей мастильних олиव нафтового походження; технологічні схеми переробки нафти на товарні оливи; трибологічні основи використання нових біосинтетичних мастил; мийно-диспергувальні, антиокислювальні, антифрикційні, протизношувальні, антикорозійні, в'язкісно-температурні властивості олив для двигунів.

Дана класифікація олив для двигунів за в'язкістю та за експлуатаційними властивостями. Приведено асортимент та властивості олив для: карбюраторних, двотактних, дизельних, авіаційних, турбореактивних, турбогвинтових двигунів; гелікоптерів; трансмісій; компресорних та холодникових машин; вакуумних смоків тощо.

Приведено трибологічні та в'язкісні основи функціонування та методи випробування поверхонь динамічного контакту твердих тіл, змащених мастильними матеріалами. Приведено класифікацію та властивості мастильних олив на основі синтетичних вуглеводнів, поліорганосилоксанів, поліфеніленових етерів, поліестерів тощо.

Обґрунтовано введення у мастильні оливи антифрикційних, протизадирних, протизносних, в'язкісних, депресорних, мийно-диспергувальних, модифікаційних, антипінних, деемульгаторних, інгібіторних щодо корозії металів, емульгаторних та спеціального призначення присадок. Приведено склад та властивості пластичних мастил на основі базових олив та загущувачів. Дана характеристика мастильних матеріалів на основі аліфатичних поліетерів і поліалкіленгліколів. Приведені трибологічні та інші властивості твердих мастильних матеріалів. Приведена класифікація та властивості

гідравлічних рідин, технічних рідин для гальм, мастильно-охолоджувальних технологічних засобів для процесів механічної та термічної обробки металів.

В основу монографічного підручника покладена монографія Кириченка В.І., Сіренка Г.О. та ін. «Сучасні паливно-мастильні матеріали: частина I «Паливні матеріали» (2016 р.) та частина II «Мастильні матеріали» (2017 р.).

**Частина І.**  
**Паливні матеріали**

# РОЗДІЛ 1

## Традиційні палива

### 1.1. Загальні відомости про нафту

**1. Нафта – базова мінеральна сировина для одержання основної частини сучасних паливно-мастильних (ПМ) матеріалів** (палив, паливних композицій, базових олив, присадок, мастильних композицій, пластичних мастил, технічних рідин тощо) *як чисто мінеральних, так і композиційних*, одержуваних на їх основі, зокрема: мінерально-синтетичних та мінерально-біосинтетичних («біо-» – означає, що вони одержані хімічною модифікацією поновлюваної біосировини). Загальний ресурс мінеральних (нафтового походження) ПМ матеріалів поступово і невпинно скорочується, особливо якісних їх сортів. «Сиру» нафту (добуту із надр) спочатку підготовлюють до подальшого перероблення шляхом зневоднення і знесолення на спеціальних *електро-зневоднювальних і знесолювальних уставах* (ЕЛЗУ). Таку, попередньо підготовлену нафту як складну суміш основних за вмістом вуглеводневих і меншої кількості неуглеводневих сполук, *розділяють за методом і технологією атмосферної перегонки (за стандартних умов) на окремі частини*, кожна з яких є менш складною сумішшю, які називають фракціями або дистилатами.

**2. Основними первнями нафти є:** карбон – 83-87 % мас. та гідроген – 12-14 % мас. Крім того до складу нафти входять й інші первні (так звані гетеро-первні), зокрема: сульфур, кисень, нітроген, тощо, вміст яких коливається в межах (% мас.): сульфур – 0,1...8; кисень – 0,05...3,6; нітроген – 0,02...1,7.

На промислових уставах атмосферної перегонки в умовах нафтопереробного заводу (НПЗ) одержують основні фракції («світлі» дистилати), які випаровуються за температур певних інтервалів: бензинову – від початку кипіння – до 180 °С; лігроїнову (важку нафту) – (вузька фракція 140...180 °С); гасову – (широка фракція 140...240 °С); дизельну – 180...350 °С; кубовий залишок – мазут –



вище 350 °С. Із таких «світлих» дистилатів надалі виготовляють за різними технологічними схемами низку світлих нафтопродуктів, зокрема: а) бензини авто, авіаційні та бензини-розчинники (зокрема бензина-«галоша»); б) палива для реактивних двигунів; в) тракторні палива; г) газ освітлювальний; д) дизельні палива.

Таблиця 1.1

Основні класи вуглеводнів низькомолекулярної частини нафти, що википають в інтервалі 300...350 °С

Клас вуглеводнів	Загальна формула	Окремі представники
Алкани (парафіни) нормальної ( <i>n</i> -) та <i>ізо</i> -( <i>i</i> -) -будови	$C_nH_{2n+2}$	<i>n</i> -Гексан – $C_6H_{14}$ , 2-Метил-пентан- <i>i</i> - $C_6H_{14}$ і більшим числом С-атомів: <i>n</i> -гектан, <i>n</i> -октан тощо; 2,3-диметил-пентан, <i>i</i> -октан тощо.
Нафтени (циклічні алкани або циклани):		
– моноциклічні	$C_nH_{2n}$	Циклопентан – $C_5H_{10}$ ; цикло-гексан $C_6H_{12}$ тощо алкіл-(Alk)-похідні, де Alk $\equiv$ $CH_3$ -, $C_2H_5$ -, $C_3H_7$ - тощо: $CH_3$ - $C_5H_9$ – метил-циклопентан, $(CH_3)_2C_6H_{10}$ – диметил-цикло-гексан тощо;
– біциклічні	$C_nH_{2n-2}$	Декалін – $C_{10}H_{18}$ , гідро-індан та їх алкіл-похідні
– трициклічні	$C_nH_{2n-4}$	Адамантан та ін.
Ароматичні вуглеводні (арени):		
– моноциклічні	$C_nH_{2n-6}$	Бензен $C_6H_6$ (бензол) та його алкіл-похідні: толуен $CH_3$ - $C_6H_5$ , ксилоли $(CH_3)_2$ - $C_6H_4$ ( <i>орто</i> -, <i>пара</i> -, <i>мета</i> -) тощо;
– біциклічні	$C_nH_{2n-12}$	Нафталін $C_{10}H_8$ та його алкіл-похідні: 1-метил- чи 2-метил-нафталін, 1,2- чи 1,4-диметил-нафталін тощо.
Змішані (гібридні), наприклад, нафтено-аренові	$C_nH_{2n-8}$	Тетралін, індан та їх алкіл-похідні

Залежно від структури НПЗ за певними технологіями реалізують процес вакуумної перегонки мазуту як кубового залишку атмосферної переробки нафти з одержанням важливих нафтопродуктів певного призначення, зокрема:

–а) у разі розгонки мазуту за паливною схемою роботи:

- вакуумний газойль – 350...500 °С;
- залишок – гудрон – понад 500 °С;

–б) у разі розгонки мазуту за паливно-оливною схемою:

- дистилятні оливи: легкі – 350...420 °С; середні – 380...450 °С; важкі – 420...500 °С;
- кубовий залишок (гудрон) – понад 500 °С.

Оливні дистиляти, що відбираються під час вакуумної перегонки мазуту, використовують для виготовлення низки мінеральних базових олив і пластичних мастил. Гудрон переробляють на залишкові оливи і товарний бітум.

**3. Вуглеводнева частина усіх нафт представлена** трьома їх класами: алканами (парафінами), циклічними алканами (цикланами або нафтенами), ароматичними сполуками (аренами). Із зростанням температур викіпання нафтових фракцій зростають середні молекулярні маси (М) компонентів, що входять до їх складу. У низькомолекулярній частині нафти (сполуки із значенням М в межах 250...350 та з температурою перегонки в інтервалі 300...350 °С), наявні найбільш прості за будовою вуглеводні (табл. 1.1).

**4. В основу орієнтовної класифікації нафт** різних родовищ покладені особливості фізичних і хімічних їх властивостей, зокрема:

а) за густиною ( $\rho_{15}^{15}$ , г/см<sup>3</sup>) нафти поділяють на: а) легкі,  $\rho_{15}^{15} < 0,828$ ; б) середні,  $\rho_{15}^{15}$  в межах 0,828-0,884; в) важкі,  $\rho_{15}^{15} > 0,884$ ;

б) за переважним хімічним складом розрізняють: 1) парафіністи; 2) парафіно-нафтонові; 3) нафтонові; 4) ароматичні; 5) нафтоно-ароматичні;

в) за вмістом сірки у нафті, а отже у відповідних фракціях нафтопереробки виділяють три їх класи: 1) І клас – малосірчиста

Таблиця 1.2

Узагальнена характеристика типових процесів переробки нафти за їх призначенням (заголовні позиції 1...6)

Найменування процесу	Сировина	Одержувані продукти
<b>1. Розділення попередньо підготовленої (після установки ЕЛЗУ) нафти на фракції</b>		
1.1 Стабілізація – видалення легких (летких) вуглеводнів	Підготовлена нафта, газовий конденсат	Вуглеводневі гази та стабілізована нафта
1.2 Атмосферна перегонка	Стабілізована нафта	Фракції дистилятів, мазут (рис. 1.2)
1.3 Вакуумна перегонка	Мазут, важкі нафтові залишки	Вакуумні дистиляти, гудрон, залишкові бітуми (рис. 1.2)
<b>2. Поглиблена переробка на основі деструктивних хімічних процесів</b>		
2.1 Термічний крекінг	Важкі фракції та залишки	Фракції дистилятів, залишок термокрекінгу
2.2 Каталітичний крекінг	Вакуумний газойль, деасфальтовані важкі фракції вторинних процесів	Вуглеводневі гази, зокрема олефінові, бензинові фракції, легкий та важкий газойль, крекінг-залишок.
2.3 Вісб-крекінг	Мазут, гудрон	Фракції дистилятів, котельне паливо
2.4 Коксування	Гудрон, важкі залишки різних процесів	Бензинові фракції та газойлі коксування, кокс
2.5 Пекування	Важкоароматизовані нафтові залишки, смоли піролізу, асфальти	Бензино-газойлеві фракції, пек
2.6 Виробництво технічного вуглецю	Важкоароматизовані нафтові залишки, смоли піролізу, асфальти	Згура
2.7 Гідрокрекінг	Вакуумний газойль, гудрон-деасфальтизат	Високостабільні мало-сірчисті фракції дистилятів, малосірчистий крекінг-залишок
2.8 Цеоформінг	Вуглеводні складу C5 – 200 °С; олефіновмісні гази, оксигенвмісні сполуки	Високооктанова бензина
<b>3. Процеси «надання інертності» нафтопродуктам</b>		
3.1 Гідроочищення	Свіжі фракції нафтоперегонки	Товарні нафтопродукти або їх компоненти, сировина для риформінгу

Продовження табл. 1.2

3.2 Гідрування	Фракції дистилатів	Фракції, очищені від аренів, олефінів та гетероатомних сполук
3.3 Демеркапטיзація	«Світлі» фракції нафти, бутан-бутиленова фракція – сировина для МТБЕ, мазут	Товарні нафтопродукти або їх компоненти
3.4 Риформінг	Бензинові фракції	Високооктанові компоненти бензинів з високим вмістом аренів
3.5 Депарафінізація середніх дистилатів	Гасові та дизельні фракції	Компоненти палив з низькою температурою застигання
3.6 Деасфальтизація	Гудрон, залишки вторинних процесів	Деасфальтизат – сировина для каталітичного крекінгу, асфальт-концентрат для виробництва бітумів
<b>4. Процеси виробництва базових мінеральних олив</b>		
4.1 Вакуумна перегонка	Вакуумний газойль	Вузькі вакуумні дистилати – технічні оливи
4.2 Деасфальтизація гудрону	Гудрон	Деасфальтизат, асфальт
4.3 Селективне очищення від смол і поліциклічних аренів	Технічні оливні дистилати і деасфальтизати гудрону	Оливні рафінації та екстракти селективного очищення
4.4 Селективна депарафінізація	Рафінації селективного очищення	Базові оливи та залишки гас, петролатум
4.5 Гідроочищення і гідроконверсія рафінатів	Рафінації селективного очищення	Базові оливи високої чистоти
<b>5. Процеси виробництва продуктів нафтохімії</b>		
5.1 Піроліз	Легкі прямогонні фракції	Етилен, пропілен та інші олефіни, дієни.
5.2 Оліго- і полімеризація	Олефіни	Ді- і три-олефіни – компоненти бензинів. Поліолефіни як товарні продукти.
5.3 Окиснення олефінів	Олефіни	Алкіленоксиди
5.4 Полімеризація алкіленоксидів	Алкіленоксиди	Поліалкілен-оксиди (ПАО, лапрол та ін.) як клас синтетичних олив і технічних рідин

## Продовження табл. 1.2

5.5 Оксидкування	Алкіленокси + аміни, феноли, кислоти	Поверхнево-активні речовини (ПАР).
5.6 Алкілування ізопарафінів, олефінів	Ізобутан, олефіни	Високооктанові компоненти бензини
5.7 Алкілування: а) аренив олефінами, спиртами тощо б) олефінів спиртами	Бензол + олефіни  Олефіни + спирти (метанол, етанол тощо)	Алкіл-бензоли як компоненти бензини, сировина для нафтохімії.  Ефіри-оксигенати
<b>6. Процеси виробництва водню для потреб НПЗ і водневої енергетики</b>		
6.1 Риформінг	Бензинові фракції	Водень як супутній продукт виробництва високооктанової бензини
6.2 Парова каталітична конверсія	Природні та промислові гази, легкі рідкі фракції	Водень, супутні продукти CO, CO <sub>2</sub> .
6.3 Паро-киснева газифікація	Заводські гази, мазут, нафтові залишки	Водень, супутні продукти: згура, CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S.
6.4 Електроліз води	Вода	Водень, супутній продукт – кисень.

2) II клас – сірчиста нафта із вмістом сірки в межах 0,51-2,0 %, у фракціях: бензиновій – не більше 0,1 %, у гасовій – не більше 0,25 %, у дизельній – не більше 1 %; 3) III клас – високосірчиста нафта із вмістом сірки більше 2 % у фракціях: бензиновій – більше 0,1 %, гасовій – більше 0,25 %, дизельній – більше 1 %; г) залежно від виходу «світлих» фракцій, що википають до 350 °C нафти поділяють на три типи: 1) тип T<sub>1</sub> – не менше 55 %; 2) тип T<sub>2</sub> – 45-54,9 %; 3) тип T<sub>3</sub> – до 45 %;

г) залежно від сумарного вмісту дистильованих та залишкових базових мінеральних олів, похідних від переробки мазуту, нафти поділяють на чотири групи: 1) група M<sub>1</sub> – вихід базових олів не менше 25 % на нафту та не менше 45 % на мазут; 2) група M<sub>2</sub> – 15,0-24,9 % на нафту та не менше 45 % на мазут; 3) група M<sub>3</sub> – 15,0-24,9 % на нафту та не менше 30,0-44,9 % на мазут; 4) група M<sub>4</sub> – вихід олів до 25 % на нафту та до 30 % на мазут;

д) залежно від вмісту твердих парафінів (ТП, із кількістю С-атомів більше 12) нафти поділяють на три групи: 1) група П<sub>1</sub> – малопарафіниста нафта з вмістом ТП не більше 1,5 %; 2) група П<sub>2</sub> – парафіниста нафта з вмістом ТП – 1,5-6,0 %; 3) група П<sub>3</sub> – високопарафіниста нафта із вмістом ТП понад 6,0 %.

**5. Основні процеси первинної та вторинної переробки нафти та процеси**, що дозволяють поліпшити якість окремих, як проміжних компонентів нафтопродуктів, так і товарних продуктів, наведені в табл. 1.2 (крім того див. рис. 1.1 та рис. 1.2).

## 1.2. Нафтові палива

Призначення палив – перетворення енергії у формі тепла, що виділяється під час його спалювання у спеціальних камерах: а) в механічну енергію у двигунах різної будови і призначень; б) в енергію водяної пари у котельних уставах, яка використовується за двома схемами: 1) для виробництва електроенергії за схемою теплової електростанції (ТЕС): котел → парова турбіна → генератор; 2) для нагрівання води, як теплоносія у теплоенергоцентралях опалення (ТЕЦ) тощо.

З урахуванням технологій одержання, палива ділять на дистилятні і залишкові, які, в свою чергу, ділять за призначенням.

### 1.2.1. Дистилятні палива

До дистилятних палив відносять:

1)- **автомобільні та авіаційні бензини** для поршневих двигунів внутрішнього згоряння (ДВЗ) з примусовим запалюванням;

2)- **дизельні палива** для високооберткових поршневих двигунів внутрішнього згоряння з запалюванням від стискання;

3)- **реактивні палива** для повітряно-реактивних авіаційних двигунів;

4)- **газотурбінні палива** для суднових та стаціонарних енергетичних устав;

5)- **пічне побутове паливо** для невеликих котельних устав, що використовуються для опалення будинків та у сільському господарстві.



- а) автобензинів для;
- б) авіаційних бензинів і гасів;
- в) дизельних палив;
- г) реактивних палив;
- д) ароматичних вуглеводнів;
- е) аліфатичних вуглеводнів

Рис. 1.1. Структурно-логічна схема технологічних процесів переробки нафти на товарні продукти і мазут.



Товарні мастильні матеріали:

- 1) Мінеральні;
- 2) Мінерально-синтетичні:
  - а) для двигунів;
  - б) для трансмісій;
  - в) індустріальні;
  - г) технічні рідини – гідравліка

Рис. 1.2. Структурно-логічна схема процесів виробництва мінеральних (нафтових) олів.



### 1.2.2. Залишкові палива

До залишкових палив відносять:

1) **моторні палива** для середньо- та малообертових дизелів (які встановлюються зазвичай на суднах різного призначення);

2) **котельне паливо** для транспортних та стаціонарних котельних устав (флотський та паливний мазути).

Найбільш важливою властивістю всіх видів палив є їх здатність забезпечувати повне згоряння з виділенням найбільшої кількості тепла. Паливо може згоряти тільки у газовій (паровій) фазі, тобто попередньо воно повинно бути переведено з рідкого в паровий стан.

Ступінь випаровування палива визначається умовами його використання та температурними межами википання: так для дистильованих палив основним показником є їх фракційний склад.

Особливості палива різного призначення характеризуються експлуатаційними властивостями відповідно ГОСТу 4.25-83 (Система показників якості продукції. Нафтопродукти. Палива рідкі. Номенклатура показників).

### 1.2.3. Бензини

Бензини призначені для поршневих авіаційних та автомобільних двигунів з примусовим спалахом. Незважаючи на різницю умов їх використання, авіаційні та автомобільні бензини характеризуються загальними показниками якості, які визначають їх експлуатаційні властивості, що різняться між собою чисельними значеннями, зазвичай більш низькими для автомобільних бензинів, ніж для авіаційних бензинів. Тому експлуатаційні властивості бензинів розглядаються разом, без розділення їх за призначенням, але в окремих випадках увага акцентується на специфіці умови використання бензинів.

Основні властивості бензинів, що забезпечують нормальну експлуатацію двигунів, є такі: а) повне випаровування для досягнення максимально можливої повноти згоряння; б) висока детонаційна стійкість для запобігання детонації під час експлуатації двигуна; в) висока хімічна стабільність, яка обумовлює відсутність здатності до

утворення відкладень у паливній системі двигуна, а також нагароутворення у камері згоряння; г) добра сумісність з матеріалами (низька корозійна агресивність по відношенню до металів та відсутність впливу на гумові технічні вироби); г) висока прокачуваність та низькотемпературні властивості, які забезпечують подачу бензинів у двигун без перебоїв.

#### **1.2.4. Властивості нафтових палив**

**1. Випаровування (випаровуваність).** Нормальна робота сучасного високообертового двигуна забезпечується за умов згоряння палива у дуже короткий проміжок часу від 0,002 с до 0,004 с. Для такого малого часу спалювання паливо повинно бути підготовлене таким чином: 1) повністю переведене з рідкого у паровий стан; 2) введене у склад робочої суміші у певному співвідношенні з повітрям.

Повнота випаровування палива визначається швидкістю випаровування, яка обумовлена фізичними властивостями палива, а також чинниками експлуатаційного характеру та конструкцією двигуна. До фізичних властивостей палива, від яких залежить швидкість та повнота його випаровування відносяться: 1) температурні межі википання палива, що визначаються його фракційним складом; 2) тиск насиченої пари; 3) скрите тепло випаровування; 4) коефіцієнт дифузії пари; 5) в'язкість; 6) поверхневий натяг; 7) теплоємність.

Експлуатаційні чинники визначаються умовами використання палив у двигунах, тобто режимами їх роботи. Паливо випаровується головним чином у карбюраторі. Але, залежно від режиму роботи двигуна та фракційного складу палива, не вся бензина переходить у паровий стан. Частина палива осідає у вигляді рідкої плівки у всмоктувальній системі двигуна, що дуже небажано. Внаслідок утворення рідкої плівки робоча суміш розподіляється за циліндрами двигуна нерівномірно і до них потрапляє пара різного фракційного складу. Рідка плівка палива, окрім того, що потрапляючи у циліндри двигуна, змиває з їх стінок змащувальні оливи та проникає через

зазори поршневих колець у картер двигуна. Це негативно позначається на потужности та економічності двигуна, олива при цьому розріджується і знос робочих поверхонь двигуна збільшується.

З усіх фізичних властивостей випаровуваність бензини значною мірою залежить від його фракційного складу та тиску насиченої пари. Якщо за в'язкістю, поверхневим натягом, теплоємністю та схованим теплом випаровування бензини порівняно мало різняться між собою, то за фракційним складом та тиском насиченої пари вони можуть помітно різнитися.

З фракційним складом бензини пов'язані такі важливі експлуатаційні характеристики двигуна, як можливість та швидкість його запуску за низьких температур, здатність до утворення «парових пробок» у паливній системі двигуна, швидкість прогріву двигуна, знос циліндро-поршневої групи, витрати палива.

Пускові властивості та здатність до утворення «парових пробок» значною мірою визначаються тиском насиченої пари бензини: чим він вище, тим більша і ступінь випаровування бензини. Тиск насичених парів залежить від температури і зменшується з її зменшенням. За тиском насичених парів бензини визначають їх концентрацію у робочій суміші, яка надходить у двигун. За певного тиску насичених парів бензини їх концентрація у робочій суміші стає менше нижнього рівня спалаху бензини і пуск двигуна стає неможливим. За умов концентрації парів бензини у робочій суміші навіть несуттєво перевищуючій рівень її спалаху, запуск двигуна за низьких температур також утруднюється.

На рис. 1.3 наведена залежність температури повітря, за якої можливий запуск двигуна, від тиску насиченої пари бензини. Тиск насиченої пари бензини звичайно визначають за  $37,8^{\circ}\text{C}$  на спеціальному приладі.

Для бензинів різного фракційного складу встановлена залежність між вмістом низькокиплячих фракцій бензини, температурою та легкістю запуску двигунів автомобілів з різною конструкцією паливної системи.

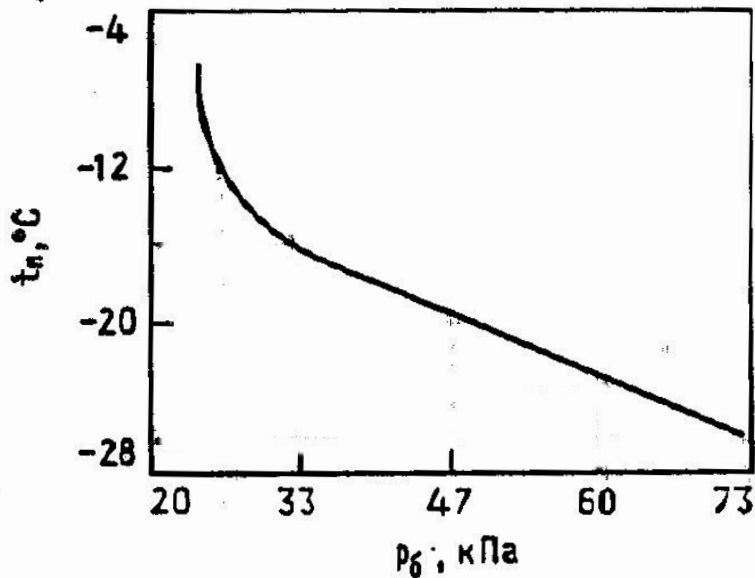


Рис. 1.3. Залежність температури повітря, за якої можливий запуск двигуна ( $t_n$ ), від тиску насиченої пари бензину ( $P_6$ ).

Температура повітря, за якої можливий запуск двигуна, визначається температурою початку кипіння бензину та температурами википання 10 та 20 % (об.), а також за об'ємом бензину, що випаровується за умови 70 °С. Для оцінки пускових властивостей автомобільних бензинів для авт найбільш характерною є температура, за якої википає 10 % (об.). Вплив температури википання 10 % (об.) бензину  $t_{10\%}$  на мінімальні температури повітря  $t_{\min}^{nosimp}$ , за яких можливий запуск двигуна з різною конструкцією паливної системи, можна оцінити за даними наведеними у табл. 1.3.

Таблиця 1.3

Вплив температури википання 10 % (об.) бензину на мінімальні температури повітря, при яких можливий запуск двигуна

$t_{10\%}, ^\circ\text{C}$	48	59	64	68	75	77	86
$t_{\min}^{nosimp}, ^\circ\text{C}$	-22...-27	-19...-23	-16...-19	-13...-17	-8...-13	-7...-12	-1...-8

Найбільшу схильність до втрат від випаровування мають автомобільні бензини, до складу яких входить бутанова фракція з ГФУ та бутан-бутенова фракція газів каталітичного крекінгу. Меншими втратами від випаровування характеризуються автомобільні бензини, до складу яких входять такі низькокиплячі компоненти, як газова бензина та ізопентанова фракція.

У паливній системі двигуна можливо утворення парових пробок внаслідок інтенсивного випаровування бензини: за надмірного нагрівання палива у літню пору, при підйомі літака на висоту або під час експлуатації авто у високогірних умовах у результаті зниження атмосферного тиску.

На рис. 1.4 наведена залежність допустимої висоти польоту літака від тиску насиченої пари бензину за різних температур, а на рис. 1.5 – температурні межі працездатности двигунів авт залежно від фракційного складу та тиску насиченої пари бензини.

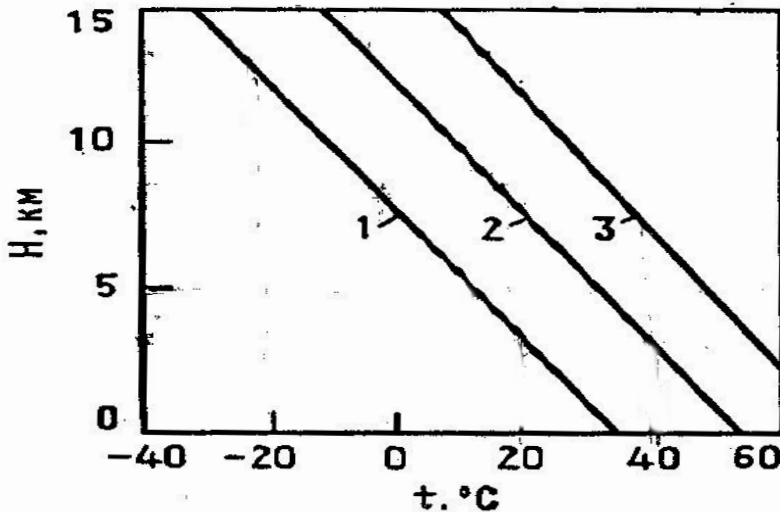


Рис. 1.4. Залежність допустимої висоти польоту літака (H) від температури бензини (t) за певних значень тиску її насиченої пари:  
1 – 86 кПа; 2 – 60 кПа; 3 – 34 кПа.

Обмерзання карбюратора відбувається внаслідок замерзання краплинок води, яка надходить з картерними газами, а також тієї, яка конденсується з повітря, внаслідок різкого зниження температури робочої суміші під час інтенсивному випаровуванні бензини у карбюраторі. За температури нижче  $0^{\circ}\text{C}$  на стінках карбюратора, у жиклері розпилювачі і, в першу чергу, на дросельній затулці утворюється лід, що викликає перебої у роботі двигуна, а за особливо несприятливих умов двигун зупиняється.

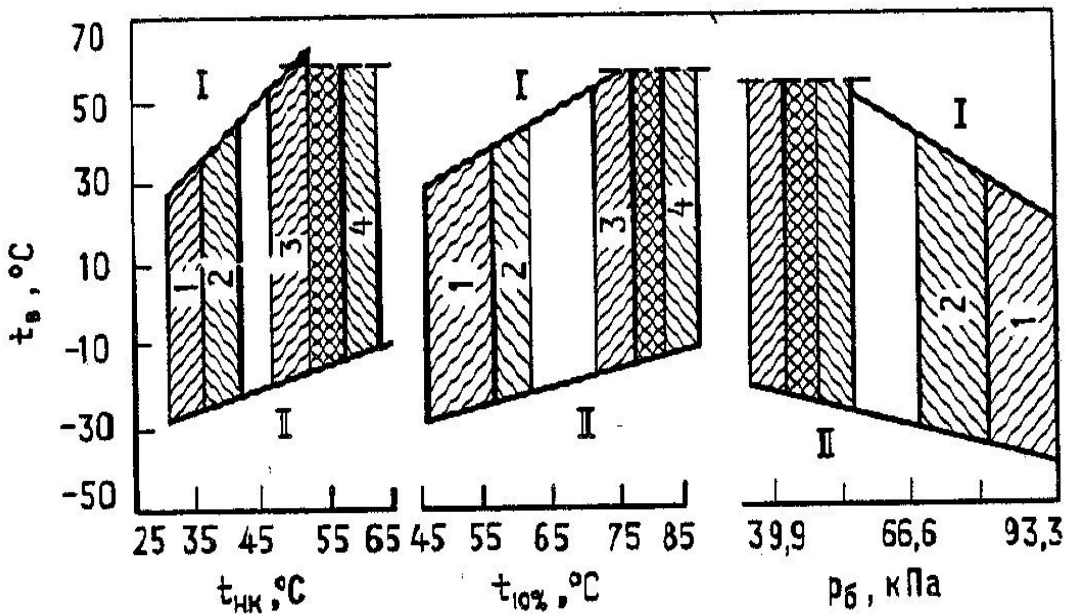


Рис. 1.5. Допустима температура працездатности автомобільних двигунів залежно від фракційного складу (температура початку кипіння –  $t_{\text{нк}}$ , температура википання 10 % (об.) бензини –  $t_{10\%}$ ) та тиску насиченої пари ( $P_{\text{б}}$ ) бензини: I – для північної кліматичної зони; 2 – зимовий; 3 – літній; 4 – для південної кліматичної зони; I – утворення парових пробок; II – холодний двигун не запускається.

Ступінь обмерзання карбюратора залежить від температури повітря, його відносної вологості, випаровуваності бензини, головним чином від температури википання 10 % (об.), тепла випаровування вуглеводнів, що входять до складу бензини та

конструкції паливної системи двигуна. Бензини, які легко випаровуються майже повністю переходять у парову фазу у карбюраторі, що призводить до значного зниження температури робочої суміші. Під час використання таких бензинів обмерзання карбюратора можливе у більш широких діапазонах температур та відносної вологості повітря. Найбільша ступінь обмерзання карбюратора спостерігається за температури повітря  $4,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , за якої обмерзання відбувається вже за відносної вологості повітря  $60\%$ , а за  $100\%$  вологості повітря обмерзання відбувається у межах температур від  $-7\text{...}-8\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $12\text{...}13\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 1.6).

Для запобігання обмерзання запропоновано підігрівати повітря, що надходить у карбюратор (конструктивні заходи) або додавати до бензини антильодоутворювальні присадки.

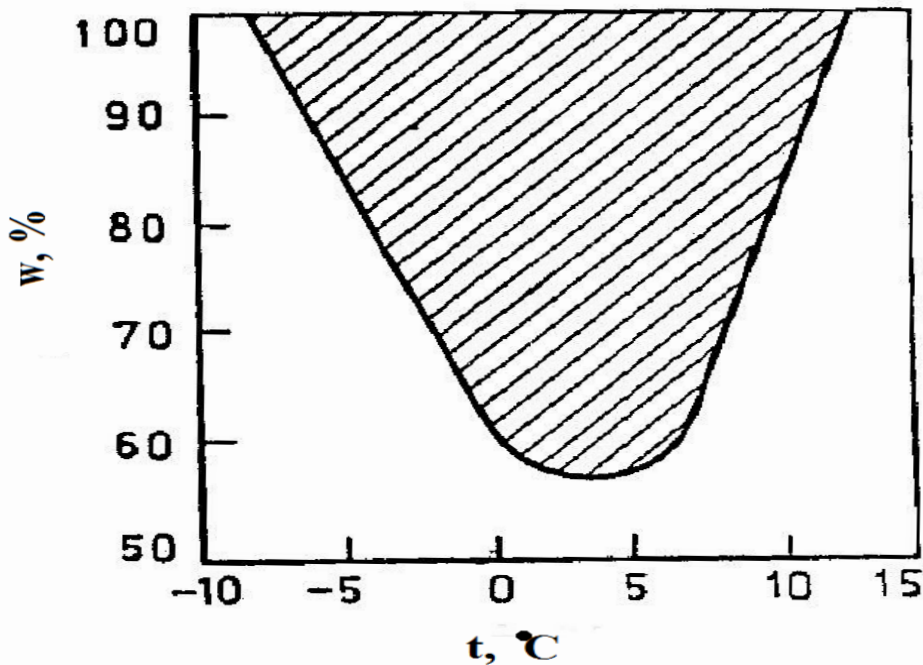


Рис. 1.6. Межі температури ( $t$ ) та відносної вологості повітря ( $W$ ), які небезпечні для обмерзання карбюратора авто.

Тривалість прогріву двигуна залежить від температури википання 50 % (об.) бензини  $t_{50\%}$  та температури навколишнього середовища. У міру зниження  $t_{50\%}$  прогрів двигуна прискорюється, особливо за низьких температур повітря, покращується його здатність переходити з одного режиму роботи на інший.

Для нормальної роботи двигуна важливе значення має рівномірність розподілу робочої суміші за окремими циліндрами. Вона визначається повнотою випаровування бензини та характеризується температурами википання 90 % (об.) та кінця кипіння бензини. За високих значень цих температур найбільш висококиплячі фракції бензини не встигають випаровуватися у впускному трубопроводі двигуна і у вигляді рідкої плівки поступають у циліндри. Внаслідок неповного згорання бензини у камері згорання підвищуються його витрати та знижується економічність та потужність двигуна (рис. 1.7).

**2. Детонаційна стійкість.** Цей показник для авіаційних та автомобільних бензинів є головним та характеризує здатність палива згоряти у двигуні із спалахуванням від іскри без детонації. За певних умов роботи двигуна нормальний процес згорання палива порушується і швидкість розповсюдження фронту полум'я різко зростає і досягає 2000 – 2500 м/с замість 20 – 30 м/с.



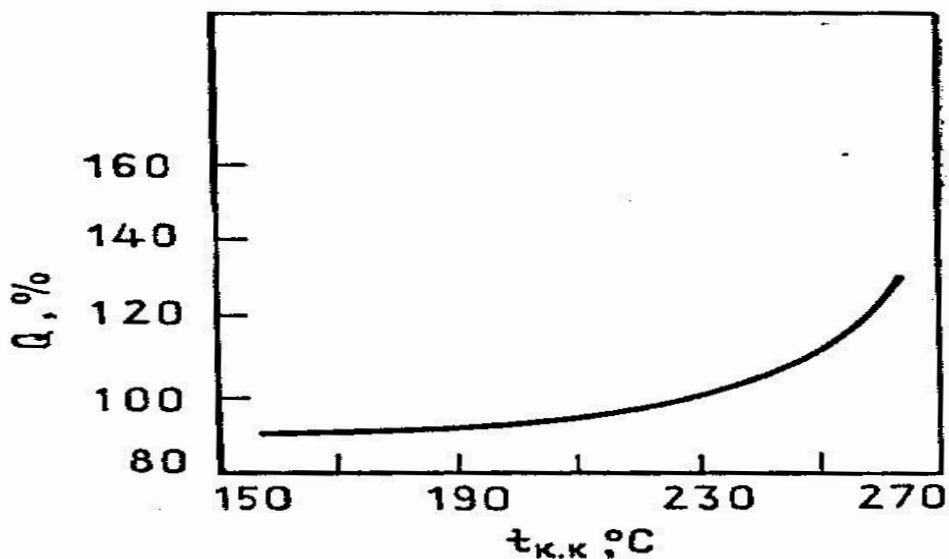


Рис. 1.7. Залежність відносних витрат бензини під час експлуатації авто (Q) від температури кінця кипіння бензини ( $t_{k.k}$ ).

Згоряння приймає вибуховий або детонаційний характер, який супроводжується дуже високими місцевими підвищеннями температури та тиску, різким металічним звуком та падінням потужності. Найбільш схильна до детонації та частина робочої суміші, що згоряє останньою. Детонація призводить до перегріву двигуна, неповному згорянню палива, димленню відпрацьованих газів, падінню потужності, прогорянню поршнів та виведенню двигуна з ладу. Здатність палива до детонації залежить від його вуглеводневого складу, а також від конструктивних та експлуатаційних чинників двигуна.

Детонаційну стійкість бензинів визначають на одноциліндрових двигунах із змінним ступенем стиску та подають в одиницях октанового числа (ОЧ). ОЧ – умовна одиниця вимірювання детонаційної стійкості (ДС), яка чисельно дорівнює відсотковому за об'ємом (% об.) вмісту ізооктану в його суміші з гептаном, еквівалентної за детонаційною стійкістю паливу, що досліджується за

стандартних умов. Для ізооктану детонаційна стійкість прийнята рівною 100, а для гептану – 0. Якщо, наприклад, досліджувана бензина за своєю детонаційною стійкістю виявила під час випробувань еквівалентною сумішшю з 80 % (об.) ізооктану та 20 % (об.) гептану, то октанове число цього палива дорівнює 80. Або бензина з октановим числом 90 за своєю детонаційною стійкістю еквівалентна суміші, що складається з 90 % (об.) ізооктану та 10 % (об.) гептану.

Октанове число бензинів для авт визначається двома методами: моторним та дослідницьким, а октанове число авіаційних бензинів тільки моторним методом. Різницю в октанових числах, визначених дослідницьким та моторним методами називають чутливістю палива. Моторний метод об'єктивніше характеризує антидетонаційні властивості бензинів за форсованого режиму роботи двигуна. Дослідницький метод більш точно описує властивості палива за умов його використання у містах (рух з невеликими швидкостями та частими зупинками).

У якості додаткової характеристики детонаційної стійкості авіаційних бензинів виступає сортність. **Сортність** – це характеристика, яка показує величину потужності двигуна (у %) під час роботи на досліджуваному паливі у порівнянні з потужністю, яка одержана на еталонному ізооктані, потужність якого прийнята за 100.

Детонаційна здатність авіаційних та автомобільних бензинів визначається їх вуглеводневим складом та наявністю антидетонатора, що вводиться у малих концентраціях для покращення антидетонаційних властивостей бензини. Залежно від вмісту у бензинах вуглеводнів того або іншого класу та їх будови, а також концентрації антидетонатора, детонаційна стійкість бензини коливається у дуже широких межах. Для парафінових вуглеводнів вона знижується з підвищенням молекулярної маси та підвищується при розгалуженні молекули. Детонаційна стійкість ненасичених вуглеводнів з відкритою структурою (олефіни) як нормальної будови, так і ті, що мають одну метильну групу у ланцюгу, значно вища, ніж

у відповідних їм за будовою парафінових вуглеводнів. Найбільш високу детонаційну стійкість мають ароматичні вуглеводні. Октанове число їх за моторним методом перевищує 90 одиниць, досягаючи для бензолу 111,6. Як і у нафтових вуглеводнів октанові числа ароматичних вуглеводнів при збільшенні бокового нерозгалуженого ланцюга знижуються, але менш різко, а розгалуження бокового ланцюга суттєво не впливає на октанове число. Наявність двох або декількох  $\text{CH}_3$ -груп у молекулі ароматичних вуглеводнів підвищує детонаційну стійкість, а при переході від *пара*- до *орто*-ізомеру октанове число знижується.

Структура вуглеводнів має великий вплив на підвищення детонаційної стійкості під час додавання до них антидетонатора. З усіх класів вуглеводнів найбільш чутливими до останнього є парафінові вуглеводні. Загалом же, як правило, чим нижче октанове число вуглеводню, тим більш чутливим він є до антидетонатора. Найменш чутливими до антидетонаторів є ароматичні та ненасичені вуглеводні, особливо сильно розгалужені, тоді як низькооктанові олефіни є більше чутливими до них. Нафтові вуглеводні займають проміжне становище і серед них низькооктанові також найбільш сприйнятні до антидетонатора. За наявності в бензині для авт сірчистих сполук здатність у сприйнятті антидетонатора суттєво знижується.

Сортність авіаційних бензинів залежить від структури вуглеводнів, що входять до їх складу, і як правило, чим вище октанове число вуглеводню, тим вища і його сортність. Така залежність характерна для кожного класу вуглеводнів окремо, але не завжди. Помітно порушується ця залежність під час порівняння октанового числа та сортності вуглеводнів різних класів. Максимальні значення сортності (більше 200) мають ароматичні вуглеводні, циклопентан та деякі сильно розгалужені парафінові вуглеводні, наприклад 2,2,3-триметилбутан (триптан). Висока сортність характерна для інших низькомолекулярних нафтових

вуглеводнів. Сорптивність малорозгалужених парафінових вуглеводнів і особливо нормальної будови надзвичайно низька.

Бензини більшості технологічних процесів, як правило, не задовольняють вимогам, що висуваються до автомобільних та авіаційних бензинів, за детонаційною стійкістю. Підвищення детонаційної стійкості бензинів досягається за рахунок додавання до базових бензинів високооктанових компонентів у кількості 5 – 30 % та антидетонаторів. Застосування останніх у порівнянні з високооктановими компонентами більш ефективно та економічно. Тому, до бензинів додають антидетонатор – тетраетилсвинець (ТЕС), а також тетраметилсвинець (ТМС).

За підвищених температур проходить дисоціація ТЕС з утворенням діоксиду свинцю ( $PbO_2$ ), який і обумовлює антидетонаційне згоряння, тому що реагує з пероксидами, які утворюються під час окислення вуглеводнів та викликають детонацію. Діоксид свинцю має високу температуру плавлення ( $880^{\circ}C$ ) і здатний відкладатися у вигляді твердого продукту (нагару) на окремих поверхнях деталей двигуна, погіршує його роботу та скорочує його ресурс. Для попередження цього у бензині додають сполуки, що здатні утворювати з оксидами свинцю леткі продукти, які виносяться з двигуна разом з відпрацьованими газами. Суміш ТЕС з такими речовинами, які іменують «виносниками», які беруть з 10-15 % надлишком, називають етиловою рідиною.

Свинцеві антидетонатори надотруйні і тому підвищують токсичність бензинів. Етилова рідина немає кольору, тому з метою безпеки її забарвлюють у світло-жовтий колір додаванням спеціального барвника (0,4 г на 1 кг рідини), а також антиокисної речовини – 0,02-0,08 % *n*-оксі-дифеніламіна. Ефективність етилової рідини повинна становити 17 октанових одиниць за моторним методом при додаванні на 1 кг палива (додається невелика кількість етилової рідини – 1,7-2 см<sup>3</sup>). Такі антидетонатори екологічно небезпечні (як для довкілля, так і для людини). Саме тому в усіх країнах світу розробляються заходи зі скорочення або повного

припинення виробництва етильованих бензинів шляхом заміни їх на високооктанові компоненти. В якості альтернативи таким екологічно небезпечним присадкам-антидетонаторам, як ТЕС чи ТМС, запропоновано використовувати нові киснево-вмісні сполуки як компоненти (10 % об. і більше), які виявили здатність підвищувати октанове число бензинів. Таким найбільш вживаним високооктановим компонентом бензинів є *трет*-бутил-метиловий етер (технічна назва – «ефір ТБМЕ»). Етер кипить за 55 °С та має високі значення октанових чисел (115-135 за дослідницьким та 98-100 за моторним методами). Він добре розчиняється у бензині і сприяє повнішому згорянню палива, а отже і зменшенню шкідливих викидів летких органічних сполук. Додавання ТБМЕ як компонента бензини у кількості 11 % дозволяє отримати неетильовану бензину АІ-93 з залученням до неї до 15-20 % низькооктанових компонентів. І хоча світове виробництво ТБМЕ та споживання перевершило 17 млн. т/рік, проте з урахуванням недавно виявлених його канцерогенних властивостей, все більше поширюються серйозні заперечення стосовно його використання як високооктанового компоненту.

Неетильовані бензини А-76 та АІ-93, які містять до 11 % ТБМЕ ще дозволені до застосування в Україні. Проте за межами України ведуться дослідження та пошук нових ефективних, дешевих і доступних замінників ТБМЕ.

**3. Хімічна стабільність** палив характеризує їх здатність до окиснення під час тривалого зберігання, транспортування та перекачування. Хімічна стабільність бензинів для авт обумовлюється, перш за все, наявністю в них ненасичених вуглеводнів, які відрізняються підвищеною здатністю до окиснення. Найбільш здатні до окиснення дієни, які мають супряжені подвійні зв'язки, особливо циклічні. Малостійкими до окиснення є ароматичні вуглеводні з подвійним зв'язком у боковому ланцюгу. Найбільш стійкими до окиснення є олефіни, причому низькомолекулярні олефіни менш стабільні, ніж високомолекулярні тієї ж будови. З розгалуженням структури молекули олефіна або при наближенні подвійного зв'язку

до її середини стабільність олефінів знижується. Дієни з віддаленими один від одного подвійними зв'язками за стабільністю наближуються до олефінів. Під впливом різних чинників (температура, кисень повітря, каталітичний вплив металів, світло, тощо) вони швидко окиснюються та полімеризуються з утворенням смолистих речовин та кислот. Накопичуючись у бензині, смолисті речовини різко погіршують його експлуатаційні властивості.

Первинними продуктами окиснення вуглеводнів є гідропероксиди – сполуки, які мало стійкі та здатні до швидкого перетворення за різними напрямками, залежно від умов окиснення. За низьких температур (зберігання бензинів) гідропероксиди за низкою послідовних спонтанних окисно-відновних реакцій з утворенням: спочатку спиртів, далі перетворюються у альдегіди-кетони, і, насамкінець, накопичуються кислоти та олігомерні смолисті сполуки. На початковій стадії окиснення вміст у бензині смолистих речовин незначний і вони повністю розчиняються у паливі. При подальшому окисненні вміст смолистих речовин зростає, будова їх ускладнюється і розчинність у бензині знижується. Розчинність смолистих речовин знижується настільки, що вони висаджуються з палива, відкладаються на стінках та дні ємностей, трубопроводів або у ємностях авто.

Здатність бензинів для авт до смолоутворення значною мірою залежить: від температури, різко зростаючи з її підвищенням, а також від поверхні контакту бензинів з повітрям та з металами, від інтенсивності обміну повітря, а також каталітичного впливу металів. Сильний вплив на хімічну стабільність бензини має мідь, слабшу – свинець. У авіаційних бензинах вміст ненасичених вуглеводнів незначний і тому їх достатня хімічна стабільність може бути забезпечена додаванням до них антиокисних присадок, наприклад, п-оксі-дифеніл-аміну (0,02-0,03 %).

Враховуючи, що бензини для авт містять специфічні ненасичені вуглеводні, тому більш здатні до окиснення, проблема забезпечення їх належної хімічної стабільності за рахунок антиокисних присадок

набуває особливого значення. Допущені до застосування в якості сучасних ефективних антиокислювачів такі сполуки: йонол (0,01 %) до авіаційних бензинів, а до автомобільних бензинів – агідол-12 (до 0,3 %).

Йонол (Агідол-1) – торгова назва фенольної сполуки 2,6-ді-*трет*-бутил-4-метилфенола (2,6-ді-*трет*-бутил-*n*-крезола) - тверда речовина, яка добре розчиняється в бензинах та не розчиняється у воді. Агідол-12 представляє собою 50 % розчин у толуолі або у сильно ароматизованій бензиновій фракції кубового залишку, що одержується у процесі регенерації метанолу під час виробництва йонолу. Агідол-12 добре розчиняється у бензині, за ефективністю незначно поступається йонолу, але значно дешевший.

#### ***4. Схильність до утворення відкладень та нагароутворенню.***

Використання бензинів, до складу яких входять ненасичені вуглеводні, які здатні до окиснення, а також сполуки, які містять нітроген, оксиген, та сульфур, призводить до утворення відкладень на деталях двигуна та в його паливній системі. Відкладення спостерігаються у паливній ємності, карбюраторі, у всмоктуючому колекторі, на клапанах, у камері згоряння, на нижніх поверхнях поршня, на поршневих кільцях і в картері. Відкладення у двигуні та паливній системі порушують нормальну експлуатацію двигуна та можуть призвести до його зупинки та аварії. Склад відкладень та швидкість їх накопичення залежить не лише від якості бензинів, а і від конструктивних особливостей та режиму експлуатації двигуна.

При використанні бензинів, які містять смолисті та смолоутворюючі сполуки (ненасичені вуглеводні, нітроген-, оксиген- та сульфурмісні сполуки), спостерігається подальше окиснення смолоутворюючих сполук у смолисті речовини з осадженням останніх із палива на робочих поверхнях. Процес проходить особливо енергійно у карбюраторі та у всмоктуючому колекторі, де, не зважаючи на малий проміжок часу, умови для окиснення найбільш сприятливі – великий надлишок повітря, підвищені температури та добре розпилення. Оскільки у паливній системі випаровується

основна маса бензини, і саме там легко досягається така концентрація смолистих речовин, вище якої починається їх випадіння з бензини в осад.

На рис. 1.8 наведено результати впливу температури робочої суміші на масу відкладень у всмоктуючому колекторі та нагару у циліндрах двигуна під час використання бензинів з різним вмістом сполук, які є потенційним джерелом смолистих речовин і нагорянь.

Поряд зі смолоутворюючими сполуками нагароутворення у двигунах визивають ароматичні вуглеводні, сполуки сульфуру та етилова рідина, які містяться у бензинах. Вплив сполук сульфуру та тетраетилсвинцю на здатність бензини до нагароутворення у двигуні можна оцінити за масою нагару (табл. 1.4).

**5. Експлуатаційні властивості бензинів. Сумісність з матеріалами.** Автомобільні та авіаційні бензини при зберіганні, транспортуванні та використанні можуть викликати корозію матеріалів, з яких виготовляються трубопроводи, резервуари та ємності машин (сталь), а також їх паливні системи та арматура (сталь, спижи, мосяжи та інші стопи).

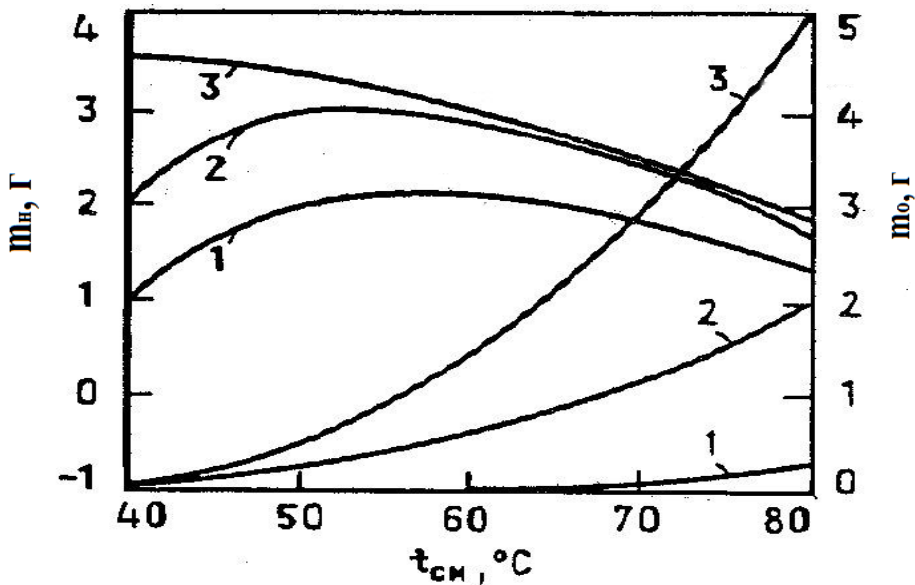


Рис. 1.8. Залежність маси відкладень у всмоктувальному трубопроводі ( $m_0$ ) та нагорянь у циліндрах ( $m_n$ ) від температури



робочої суміші під час використання бензинів з різним вмістом смолоутворюючих речовин: 1-3 – 3, 18, 35 мг/100 см<sup>3</sup> відповідно.

Таблиця 1.4

Залежність маси нагару від вмісту тетраетилсвинцю та сульфуру у бензинах

Вміст:					
- тетраетилсвинець, г/кг	0	0,27	0,54	1,0	1,5
- сульфур, %	0,046	0,100	0,200	-	0,367
Маса нагару:					
- на пластині, мг/г	2,0	7,6	8,8	12,7	14,0
- на поверхнях двигуна, г	1,90	2,93	4,26	-	5,7

Корозійна агресивність бензинів обумовлена наявністю у них органічних сульфід- і кисневоміських сполук кислотного характеру та можливим попаданням до них водорозчинних неорганічних кислот та лугів, сірководню та вільного сульфуру, вміст яких у бензинах ретельно лімітується з постійними обмеженнями. Корозійну агресивність бензинів оцінюють за результатами випробовувань на мідну пластинку або за показником кислотности (рН).

Сірчисті сполуки інших класів, які можуть міститися у бензинах не викликають корозію, але продукти їх згоряння, головним чином досить агресивний діоксид сірки, спричиняє корозійне зношування деталей двигуна, що погіршує його потужність та економічність. Тому вміст сірки у авіаційних та автомобільних бензинах ретельно регламентується.

*Прокачуваність.* Бензини замерзають за температури нижче мінус 60 °С, мають низьку в'язкість та дуже спадну в'язкісно-температурну характеристику. Вони добре прокачуються навіть за низьких температур, але виявляють низькі протизношувальні властивості. Внаслідок відсутності у паливних системах карбюраторних двигунів деталей, що знаходяться у динамічному

контакті та потребують змащування, низькі протизношувальні властивості бензинів не є їх негативною якістю.

Важливим показником якості бензинів, перш за все авіаційних, є їх тепло згорання, яке впливає, як на потужність двигуна, так і на питомі витрати палива та пов'язану з цим дальність польоту літаків.

Розрізняють верхнє та нижнє теплоти згорання ( $Q_{згор}^6$  та  $Q_{згор}^H$ ).

Верхнє значення тепла  $Q_{згор}^6$  враховує тепло, яке виділяється під час конденсації пари води, яка утворюється при згоранні вуглеводнів палива. Враховуючи, що температура продуктів згорання у двигуні вище температури конденсації водяної пари, визначальною характеристикою бензинів є, в першу чергу,  $Q_{згор}^H$ . Вона залежить від вуглеводневого складу бензинів, тобто від відношення вмісту гідрогену до вмісту карбону (H/C) у молекулах вуглеводнів, підвищуючись із зростанням цього відношення. Найбільшу  $Q_{згор}^H$  мають парафінові вуглеводні, які мають максимальне відношення H/C, а найменшу – ароматичні, у зв'язку з чим бензини, які збагачені ароматичними вуглеводнями виявляють більш низькі значення тепла згорання. Нижнє тепло згорання бензинів коливається у порівняно вузьких межах. Для автомобільних бензинів вона не регламентується, а для авіаційних – повинна бути не нижче 43 – 44МДж/кг.

### **1.2.5. Асортимент, склад та якість бензинів для авт**

**1. Бензини для авт випускають 4-х марок (ГОСТ 2084-77): А-72, А-76, АІ-93 та АІ-98.** Цифри означають мінімальні октанові числа бензини за моторним методом для А-72 та А-76 і за дослідницьким – для АІ-93 та АІ-98. Бензину А-72 виробляють тільки у неетильованому виді, інші – у неетильованому та етильованому.

Автомобільні бензини, за виключенням бензини АІ-98, поділяють на літній та зимовий види: а) літній призначений для використання у всіх регіонах країни з 1 квітня до 1 жовтня; б) зимовий призначений для використання з 1 жовтня до 1 квітня. Характеристики бензинів для авт наведені у табл. 1.5.

**2. Бензини для авт є композиційними паливами** (тобто сумішшю компонентів), які одержують у результаті різних технологічних процесів переробки нафти. Вони різняться вуглеводневим та фракційним складом і, як наслідок, детонаційною стійкістю. Більш низькооктанові компоненти входять до складу бензини А-72; для одержання бензинів АІ-93, особливо не етильованого, та АІ-98 використовують високооктанові компоненти, які мають високу детонаційну стійкість і які одержують у процесі каталітичного риформінгу. До автомобільних бензинів додають також продукти: прямої перегонки нафти різного фракційного складу, каталітичного риформінгу, прямогонних низькооктанових бензинів, каталітичного крекінгу, термічного крекінгу, бензини піролізу та гідрокрекінгу, газову бензину, рафінати від процесу одержання ароматичних вуглеводнів, технічні бутани, пентани, гексани, а також у якості високооктанових компонентів – алкілат та ароматичні вуглеводні.

Таблиця 1.5.

Характеристика бензинів для авт

Показник	А-72	А-76*	АІ-93*	АІ-98*
Детонаційна стійкість, октанове число, не менше: моторний метод дослідницький метод	72 не норм.	76	85 93	89 98
Вміст свинцю, г/дм <sup>3</sup> , не більше	-	-/0,17	-/0,37	-/0,37
Фракційний склад, °С: початок кипіння, не нижче: літній вид зимовий вид 10 % (об.), не вище: літній вид зимовий вид 50 % (об.), не вище: літній вид зимовий вид	35   70 55  115 100	35 не норм. не норм. 70 55  115 100	35   70 55  115 100	35   70 -  115 -

Продовження табл. 1.5

90 % (об.), не вище: літній вид	180	180	180	180
зимовий вид	160	160	160	-
кінець кипіння, не вище: літній вид	195	195	195	195
зимовий вид	185	185	185	-
Залишок у колбі, %, не більше	1,5	1,5	1,5	1,5
Залишок і втрати, %, не більше	4,0	4,0	4,0	3,5/4,0
Тиск насиченої пари бензини, кПа (мм.рт.ст.): літній вид, не більше	66,7(500)	66,7 (500)	66,7 (500)	66,7 (500)
зимовий вид	66,7-93,3 (500-700)	66,7-93,3 (500-700)	66,7-93,3 (500-700)	66,7 (500) -
Кислотність, мг КОН/100 см <sup>3</sup> , не більше	3,0	1,0/3,0	0,8/3,0	1,0/3,0
Вміст фактичних смол, мг/100 см <sup>3</sup> , не більше: на місці виробництва	5	3/5	відсутнє/5	3/5
на місці споживання	10	8/10	2/7	5/7
Індукційний період: на місці виробництва бензини, хв, не менше	600	1200/900	1200/900	1300/900
Вміст сульфуру, %, не більше	0,12	0,02/0,1	0,01/0,1	0,05/0,1
Опір корозії (випробовування на мідній пластинці)	Витримує			
Вміст: водорозчинних кислот та лугів механічних домішок та води	Відсутність Відсутність			
Густина за 20°C	Не нормується. Визначення обов'язкове.			
*Наведені через дріб значення відповідають: чисельник – марці вищої категорії якості, знаменник – першій категорії якості.				

**3. Продукти прямої перегонки – бензини та їх фракції** з різними межами википання – мають низькі октанові числа, що обумовлено їх вуглеводневим складом та температурними межами википання. Як правило, чим легше фракція, тим більше октанове число. Прямогонні бензини з переважним вмістом парафінових вуглеводнів нормальної або слабкорозгалуженої будови мають нижчі октанові числа у порівнянні з бензинами, у складі яких переважають нафтові вуглеводні. Вміст у бензинах прямої перегонки ароматичних вуглеводнів зазвичай низький, тому і їх вплив на октанове число бензини незначне. У табл. 1.6 наведені октанові числа прямогонних бензинів та їх фракцій різних нафтопереробних підприємств.

Для підвищення октанових чисел прямогонних бензинів використовують процес каталітичного риформінгу, за якого відбувається дегідрування шестичленних нафтових вуглеводнів, а також дегідроциклізація нормальних і слабкорозгалужених парафінових вуглеводнів у ароматичні. Крім того, у перебігу риформінгу мають місце ізомеризація парафінових вуглеводнів та ізомеризація п'ятичленних нафтових у шестичленні з наступним дегідруванням останніх в ароматичні вуглеводні. Ступінь ароматизації та ізомеризації вуглеводнів залежить від режиму процесу: за м'якого режиму риформінгу вміст ароматичних вуглеводнів у бензині становить 35-40 %, а за жорсткого – досягає 65-80 %. З метою підвищення октанового числа низькокиплячих бензинових фракцій (C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>) використовують процес ізомеризації, в результаті якої нормальний пентан та гексан перетворюються у ізополуки.

**4. Застосування процесів каталітичного та термічного крекінгу**, а також спеціального коксування для одержання компонентів автомобільних бензинів дозволяє збільшити ресурси бензинових фракцій, тому що сировиною для каталітичного крекінгу є гасо-газойлеві атмосферні та газойлеві вакуумні фракції, а для термічного крекінгу та коксування – залишкові продукти (мазут та

гудрон). У бензинах термічних процесів (крекінгу та коксування) міститься до 40 % ненасичених вуглеводнів і тому вони легко окиснюються під час зберігання та використання з утворенням смолистих продуктів та осадів. Їх детонаційна стійкість дещо вища, ніж у відповідних до них за фракційним складом прямогонних бензинів. Вміст загальної сірки у бензинах термічних процесів досягає 0,3– 0,4 %, що суттєво обмежує їх залучення до товарних бензинів.

Таблиця 1.6

Октанові числа компонентів автомобільних бензинів

Компонент	Моторний метод	Дослідницький метод
Бензин прямої перегонки	46,7-72,3	47,0-75,0
Фракція з початком кипін. (п.к.) 62°C	70,0-72,0	-
Фракція з п.к. = 85°C	58,0-63,0	-
Фракція з п.к. = 170°C	54,0	-
Фракція з п.к. = 200°C	42,0	-
Фракція 62-85°C	61,0	-
Фракція 62-105°C	56,0-60,0	-
Фракція 62-180°C	48,5-53,0	-
Фракція 85-140°C	54,0	-
Фракція 105-180°C	48,0	-
Бензина каталітичного риформінгу: м'який режим	70,0-79,0	74,2-87,0
жорсткий режим	80,7-85,4	90,6-95,0
Бензина каталітичного крекінгу	72,0-80,0	83,5-91,6
Бензина термічного крекінгу	59,0-68,8	67,0-76,1
Бензина коксування	47,7-63,0	53,0-73,0
Газова бензина	65,5-70,6	-
Рафінат	48,1-60,2	-
Бензол	100,0-108,0	108,0-113,0
Толуол	100,0-104,0	105,0-109,0
Вищі ароматичні вуглеводні	99,9	-
Алкілат	90,0-92,0	92,5-94,0
Ізобутан	97,0	-
Ізопентан	86,4-90,3	-
Ізогексани	69,2	-
n-Пентан	61,0	-

Продовження таблиці 1.6

Ксилоли	98,0-100,0	100,0-105,0
Бензина піролізу	78,0-86,0	93,5-99,0
Бензина гідрокрекінгу	71,0	75,0

**5. У якості компонента автомобільних бензинів** використовують бензини каталітичного крекінгу, який здійснюється одностадійно. У таких бензинах міститься до 20-30 % ненасичених вуглеводнів. Поряд з цим у процесі каталітичного крекінгу утворюються ароматичні вуглеводні, але їх вміст у бензині, що виробляється, вищий, ніж у бензинах термічних процесів (до 30 %). Залежно від режиму процесу, вуглеводневого та фракційного складу сировини октанове число бензинів каталітичного крекінгу коливається у достатньо широких межах (табл. 1.6).

Наявність ненасичених вуглеводнів у бензинах каталітичного крекінгу обумовлює їх підвищену здатність до окиснення, хоча за хімічною стабільністю вони перевищують бензини термічних процесів. Вміст сірки у бензинах каталітичного крекінгу, який одержується на уставах, де не передбачається гідроочистка сировини, достатньо високий – до 0,3 %. Саме тому використання таких бензинів у формуванні товарних паливних композицій обмежується значеннями 20-25 %. Якщо переробка сировини передбачає процес гідроочистки, то вміст сполук сірки у бензині незначний, тобто використовувати його у складі товарних бензинів можна без обмеження. Окрім того, у цих бензинах міститься менше ненасичених вуглеводнів, а достатньо високе октанове число дозволяє використовувати ці бензини у якості компонента неетильованої бензини АІ-93, замінюючи частково високооктановий компонент – алкілат.

Алкілат одержують сірчаноокислотним алкілуванням ізобутану сумішшю *n*-бутенів та ізобутену, які містяться у газах каталітичного крекінгу. За антидетонаційними та фізико-хімічними властивостями алкілат -один із найефективних компонентів неетильованих

автомобільних бензинів найвищої якості, залучення якого до їх складу фактично не обмежене.

У відносно невеликій кількості (до 6-8 %), і, як правило, під час одержання більш високооктанових, переважно неетильованих бензинів додають ароматичні вуглеводні, найчастіше толуол. Зазвичай ароматичні вуглеводні додають до складу бензинів на нафтопереробних підприємствах, які мають устами для їх одержання.

**6. Рафінати, які залишаються після виділення з продуктів ароматизації бензолу, толуолу та ксилолів, містять головним чином нормальні та малорозгалужені парафінові вуглеводні. Вони мають низькі октанові числа, особливо ксилольний (табл. 1.7) та їх використовують для виготовлення етильованих бензинів, наприклад А-72.**

**7. Компонентний склад бензинів суттєво впливає на рівномірність розподілу детонаційної стійкості за їх фракційним складом. Для бензинів прямої перегонки та термічних процесів у міру зростання мольної маси їх фракційного складу детонаційна стійкість знижується. Для бензинів каталітичного риформінгу, особливо жорсткого режиму, більш висококиплячі фракції, які складаються на 94-98 % з ароматичних вуглеводнів, значно перевершують за детонаційною стійкістю більш низькокиплячі, особливо фракцію 62-100 °С, яка складає приблизно третину бензини.**

Тетраетилсвинець (ТЕС) википає при 200 °С і тому потрапляє у ті ж циліндри, у які ступає і більш висококиплячі фракції бензини, що збагачені ароматичними вуглеводнями. При цьому створюється велика різниця у детонаційній стійкості робочої суміші, яка поступає у різні циліндри. Вимоги до детонаційної стійкості етильованого бензини АІ-93, який, як правило, одержується на базі бензини каталітичного риформінгу м'якого режиму, визначаються умовами роботи тих циліндрів двигуна, куди потрапляють більш низькокиплячі та низькооктанові фракції бензини, які збідненні ТЕС, що призводить до завищення вимог до антидетонаційних властивостей бензинів.



8. Для бензинів каталітичного крекінгу, і особливо алкілата, характерний більш рівномірний розподіл детонаційної стійкості за фракціями. Їх додавання до бензинів каталітичного риформінгу дозволяє одержувати товарні бензини з кращим розподілом детонаційної стійкості робочої суміші за окремими циліндрами та знизити вимоги до антидетонаційних властивостей, особливо тих бензинів, які не містять тетраетилсвінець. Бажаним компонентом бензинів каталітичного риформінгу м'якого та жорсткого режимів, що дозволяє одержати неетильований бензин AI-93 з рівномірним розподілом детонаційної стійкості робочої суміші за циліндрами, є *трет*-бутилметиловий ефір, який має високу детонаційну стійкість та температуру кипіння 55 °С.

Таблиця 1.7

Середній компонентний склад автомобільних бензинів різних марок\*

Компонент	A-72	A-72*	A-76	A-76*	AI-93	AI-93*	AI-98
Бензин риформінгу: м'якого режиму	18,4	18,6	41,1	56,4	78,0	-	62,0
жорсткого режиму	-	-	-	-	-	82,5	-
Бензина прямої перегонки**	40,5	35,8	29,5	15,0	6,5	0,6	-
Бензина крекінгу: каталітичного..	8,3	20,7	7,7	13,2	10,5	3,2	13,0
термічного...	9,5	5,9	4,3	1,1	-	-	-
Бензина коксування	2,8	0,7	1,5	-	-	-	-
Алкілат	-	0,7	0,1	0,2	0,5	7,8	7,9
Газова бензина	4,7	3,1	3,9	4,5	1,7	-	-
Бензина гідроочистки	0,6	1,3	3,2	0,3	0,2	-	-
Вуглеводні до C <sub>4</sub>	0,3	1,9	0,2	1,5	0,1	0,4	-
<i>n</i> -Пентан	1,0	-				-	-
Ізопентан			1,4	0,9	1	3,6	9,6
Ізогексани	-	2,4			-	-	-
<i>n</i> -Гексан	0,5	-	0,3	0,1	-	-	-
Ароматичні вуглеводні	0,3	4,2	0,8	2,4	0,5	1,7	7,5
Піробензина	0,5	0,1	0,7	0,2	-	0,2	-

## Продовження таблиці 1.7

Рафінат	12,5	5,2	5,3	4,2	1,0	-	-
*Бензини, які не відмічені зірочкою – етильовані, а з зірочкою – неетильовані. **У тому числі і прямогонні фракції різних меж википання.							

**9. Рівномірність розподілу детонаційної стійкості бензинів** фракціями відповідно до комплексу методів кваліфікаційної оцінки автомобільних бензинів контролюється за октановими числами двох фракцій, що википають до 100 °С і вище. Співвідношення цих октанових чисел, що знайдені за дослідницьким методом, *називають коефіцієнтом розподілу детонаційної стійкості*. Значення цього коефіцієнту має бути не нижче 0,8 для бензини А-76 та не нижче 0,75 – для бензини АІ-93. У табл. 1.7 наведено середній компонентний склад автомобільних бензинів різних марок.

### 1.3. Функціональні характеристики бензинів

**1. Всі властивості бензинів для авт,** які задовольняють вимогам як виробників, так і споживачів на рівні їх збалансованості, можна умовно розділити на три групи: а) ті, які забезпечують сталість функціональних параметрів; б) ті, які впливають на стабілізацію показників у перебігу реалізації так званого «життєвого циклу» бензинів; в) ті, які сприяють зменшенню викидів токсичних компонентів у навколишнє середовище.

Властивостями палива для двигунів (бензинових і дизельних) визначається спосіб сумішоутворення та спалаху. Здійснення корисної роботи двигуна забезпечується процесом розширення продуктів горіння палива. Сукупність декількох підготовчих стадій разом із спалюванням кожної порції палива і розширенням газів (роботою), які реалізуються у двигуні за чіткою послідовністю, називається робочим циклом, який неперервно повторюється.

**2. Важливим чинником таких циклів є співвідношення палива і повітря у паливній суміші під час спалювання у двигуні.** Це співвідношення прийнято оцінювати коефіцієнтом надлишку повітря ( $\alpha$ ), як відношення дійсної кількості повітря, що бере участь у

процесі спалювання, до кількості повітря теоретично необхідного для повного спалювання суміші. Для забезпечення стабільної роботи, високої економічності двигуна (високого ККД) і ефективності системи нейтралізації відпрацьованих газів склад паливно-повітряної суміші повинен бути оптимальним. Саме тому, вимоги до швидкості та повноти випаровування, до вмісту фракцій, що викіпають за заданих температурних меж (випаровуваність), стають все більш жорсткими. Крім того, для напрямленого покращення окремих характеристичних властивостей до складу базових вуглеводневих (мінеральних бензинових чи дизельних) палив додають оптимально підібрані сполуки, речовини чи, частіше, їх комплекси, які чинять позитивно направлену функціональну дію двох типів:

1) на рівні спеціальних кисневмісних компонентів ( $> 2$  % об.) частіше всього біопоходження, з поновлювальної сировини, а тому і екологічно безпечних, зокрема: спиртів взагалі (метанола, бутанола, ізобутанола тощо) і біетанола зокрема, технічних олій (ріпакової, соєвої – гм, пальмової та їх оптимізованих композицій) та естерів ВЖК, похідних від олій на стадії їх спеціального модифікування, а також, частіше всього, їх оптимізованих композицій (спиртів, олій та естерів ВЖК);

2) на рівні паливних присадок (до 0,5 % об. див табл. 1.8), а частіше всього комплексу різнофункціональних присадок, які вводяться на стадії компаундування з метою формування композиційних палив.

**3. Основною характеристикою бензинів є їх детонаційна стійкість (рис. 1.9).**

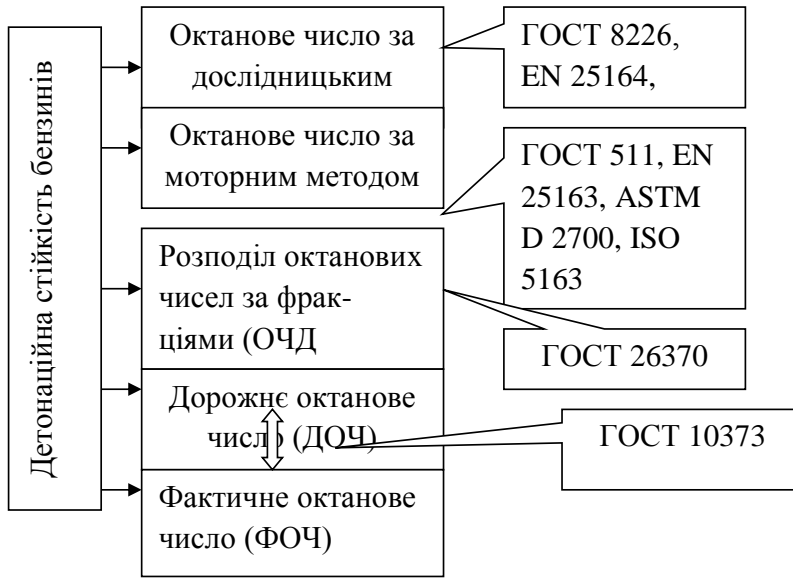


Рис. 1.9. Взаємозв'язок детонаційної стійкості з показниками якості бензинів.

**4. Вимога до двигунів за детонаційною стійкістю бензини,** яка використовується, визначається комплексом його конструктивних особливостей, серед яких найбільше значення має ступінь стискання  $\varepsilon$  та діаметр циліндру ( $d$ ):

$$\text{ОЧ} = 125,4 - 413 / \varepsilon + 0,183 d. \quad (1.1)$$

Мірою детонаційної стійкості бензинів є їх **октанове число (ОЧ)**. **Октанове число** чисельно дорівнює вмісту ізооктану ( $y$  %) в еталонній суміші з гептаном, яка за детонаційною стійкістю в умовах стандартного одноциліндрового двигуна еквівалентна досліджуваній бензині.

Такі індивідуальні вуглеводні, як ізооктан (2,2,4-три-метилпентан,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ) і  $n$ -гептан ( $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ) є еталонними паливами. Детонаційна стійкість ізооктану умовно прийнята за 100 од., а  $n$ -гептана за 0. Оцінка детонаційної стійкості бензинів проводиться за допомогою універсальної установки УІТ-85. Головним елементом УІТ-85 є стандартний одноциліндровий двигун із змінним ступенем стискання. Визначення зводиться до підбору суміші еталонних вуглеводнів, яка

за певного ступеня стискання стандартного двигуна згоряє з такою же інтенсивністю детонації, як і досліджувана бензина.

**5. Існує два основних методи визначення октанового числа:** дослідницький та моторний, відповідно прийнято розрізняти октанове число за моторним (ОЧМ) і дослідницьким ОЧД) методами.

**Моторний метод** – найбільш сучасний та більш точний за рахунок конструктивних змін приладу (обладнання) та умов дослідження: частота обертання двигуна збільшена до 900 об./хв., проводиться підігрів робочої суміші до 150 °С, оливи у картері – до 55-65 °С, а також удосконалена конструкція давача детонації.

Відповідність якості бензинів та вимог двигунів оцінюється порівнянням двох показників:

- 1) фактичних октанових чисел (ФОЧ);
- 2) дорожніх октанових чисел (ДОЧ).

Означення коефіцієнту розподілу детонаційної стійкості ( $K_{РДС}$ ) зручно визначити за формулою:

$$K_{РДС} = \frac{ОЧД_{100}}{ОЧД_{\text{фракцій, що википають при } t > 100^{\circ}С}} \quad (1.2)$$

**6. Бензина – складна суміш вуглеводнів з різною температурою кипіння.** Кількість бензини, яка перегоняється, є функцією температури. Ця залежність характеризується показниками фракційного складу. За температурою початку кипіння ( $t_{п.к.}$ ) прийнято судити про присутність найбільш низькокиплячих фракцій, а за температурою википання 10 % об. ( $t_{10}$ ) – про приблизний їх вміст та пускові властивості, а також про здатність до утворення парових пробок у системі живлення двигуна.

Температура википання 50 % об. ( $t_{50}$ ) палива характеризує його середню випаровуваність, яка впливає на прогрів та стійкість роботи двигуна.

Альтернативно ці показники можна оцінювати об'ємною часткою бензини, що перегоняється за 100 °С ( $V_{100}$ ). За температурами

википання 90 % об. ( $t_{90}$ ) та кінця кипіння ( $t_{к.к.}$ ) судять про наявність тяжких фракцій палива, які важко випаровуються і які опосередковано характеризують його низькотемпературні властивості.

Гранична температура пуску карбюраторного двигуна (мінімальна температура повітря) описується наступною емпіричною залежністю:

$$t_b = 0,5 t_{10} + 0,33 \cdot t_{п.к} - 20,76. \quad (1.3)$$

Для зниження можливості виникнення парових пробок збільшують продуктивність паливного насоса та використовують бензини з підвищеною температурою 10 %-вого википання, що описується наступним емпіричним співвідношенням:

$$t_{10} > 0,5 t_b + 183. \quad (1.4)$$

Для оцінювання пускових властивостей бензинів, моторних мастил та системи електронного обладнання авто сформульоване означення мінімальних пускових чисел обертів колінчатого валу, яке описується залежністю:

$$n_{\min} = A + (1/3,8 P_s) - (B/T), \quad (1.5)$$

де  $A$ ,  $B$  – коефіцієнти, які залежать від конструктивних особливостей двигуна та карбюратора.

Більшість сучасних моделей авт мають добру характеристику за холодним запуском і значущість цього показника специфікації, як чинника, що обмежує запуск, дещо знизилася за умов достатньої випаровуваності для прогріву та забезпечення надійності стійкої роботи двигуна під час руху авто (рис. 1.10).

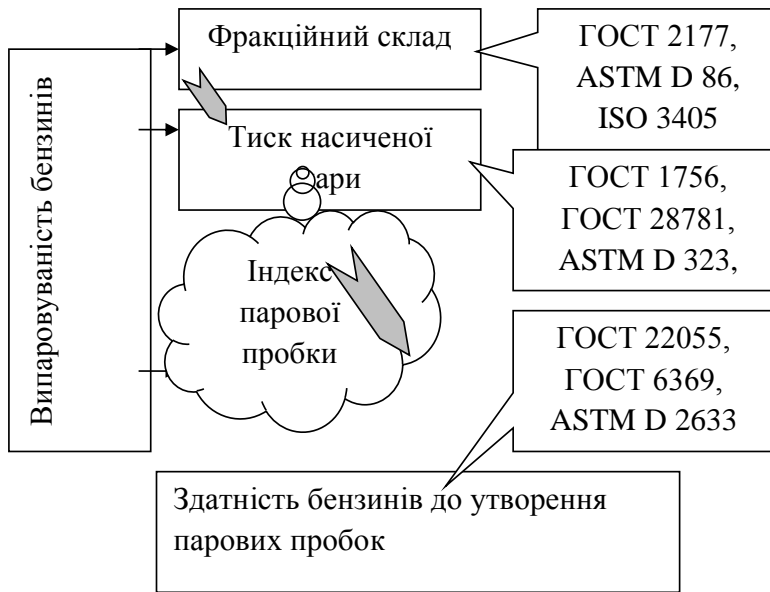


Рис. 1.10. Взаємозв'язок випаровуваності та показників якості бензинів.

**7. У специфікаціях на бензини для авт передбачено контроль тиску пари, що знаходиться у рівновазі з паливом за заданої температури, яка означена, як тиск насиченої пари (ТНП).** Для товарних моторних палив, які є сумішшю великої кількості різних вуглеводнів, ТНП залежить від їх складу та тиску пари всіх відповідних вуглеводнів, а також від співвідношення об'ємів парової ( $V_n$ ) та рідкої ( $V_p$ ) фаз ( $V_n / V_p$ ). Під час випаровування складних вуглеводневих рідин спочатку випаровуються більш леткі речовини з максимальним тиском пари, тому в насиченій парі міститься більше низькокиплячих компонентів, ніж у рідині (перший закон Коновалова). Відповідно рідка фаза збагачується більш висококиплячими компонентами.

Показник ТНП використовують для визначення здатності бензини до утворення парових пробок у системі паливоживлення. Здатність бензинів до утворення парових пробок оцінюють за даними фракційної розгонки індексом випаровуваності (ІВ):

$$ІВ = 2,7 t_{10} + 5,4 t_{50} + 1,8 t_{90} + 176. \quad (1.5)$$

**8. Важливими властивостями бензинів є їх корозійна активність та сумісність з конструкційними матеріалами.** Корозія металевих поверхонь резервуарів, цистерн, паливних баків, трубопровідних магістралей, вузлів та агрегатів паливоподаючої апаратури відбувається за наявності у паливі корозійно-агресивних сполук, таких як водорозчинні (мінеральні) кислоти і луги, а також вода (рис. 1.11).

Світові виробники авто розробили рекомендації з якості автомобільного палива, відомі як Всесвітня паливна хартія, яка була опублікована у грудні 1998 р. для неетильованої бензини, якою встановлено три категорії якості для ринків з різними екологічними вимогами (табл. 1.8).

**9. З табл. 1.8-1.11 видно, що за рівнем вимог до бензинів для авт Україна поступається розвиненим країнам.** Головна різниця у показниках бензинів пояснюється тим, що закордонні продукти відповідають не тільки вимогам споживача за якістю, але і законам з охорони навколишнього середовища за рахунок зниження забруднень шкідливими викидами авт. Відмова від використання ТЕС привела до зміни вуглеводневого складу бензинів за рахунок збільшення в них ароматичних та олефінових вуглеводнів.

Тому, у закордонних специфікаціях вміст їх, як найбільш фотохімічноактивних компонентів бензини, обмежують до 10-20 %.



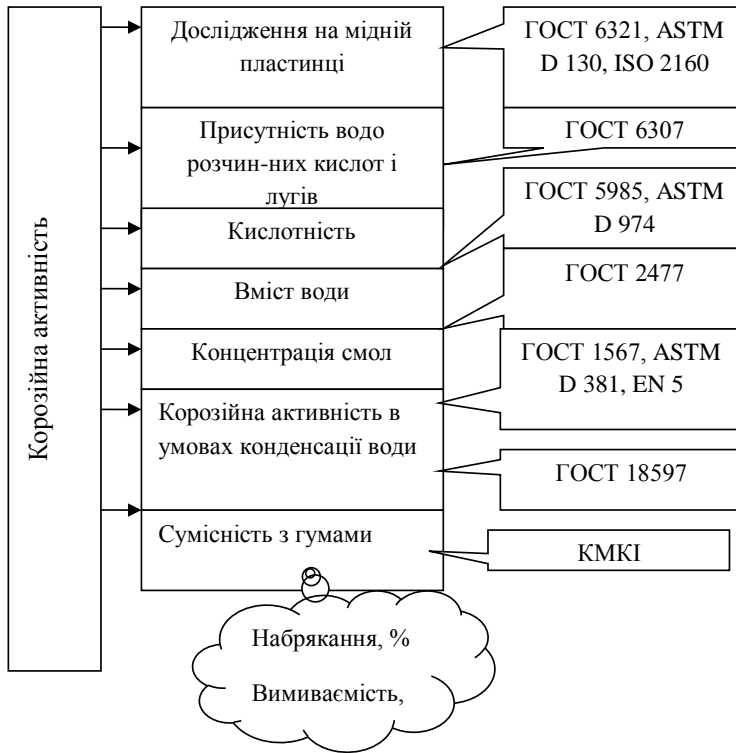


Рис. 1.11. Взаємозв'язок між корозійною активністю і сумісністю конструкційних матеріалів з параметрами якості бензинів.

На даний час більше половини об'єму бензини для авт, що продається, не містить ТЕС, а у США, Японії та більшості країн Західної Європи продаж таких бензинів заборонений. Заборона на використання ТЕС, який підвищує октанове число бензинів на 3-5 пунктів, обумовив інноваційний шлях розвитку нафтопереробної промисловості країн Заходу.

Одним з таких напрямків є використання кисневих сполук (КМС) у якості високооктанового компоненту екологічно чистих бензинів. Кисневі сполуки забезпечують більш повне згорання палива, сприяють зниженню викидів бензолу до 30 %, підвищують ОЧ бензинів. Серед КМС у наш час перше місце належить метил-трет-бутиловому етеру (МТБЕ), виробництво якого збільшується

швидкими темпами; також використовують метил-трет-аміловий (ТAME) та діізопропіловий етери.

Таблиця 1.8

Порівняльна характеристика фізико-хімічних показників бензинів для авт

Показник	Категорія якості			Дані за ДСТУ 4063 для марок А-76, А-80, А-92, А-92, А-98
	I	II	III	
Октанове число, не менше: дослідницький метод  моторний метод	91,0	91,0	91,0	80,0; 92,0; 95,0;98,0
	95,0	95,0	95,0	
	98,0	98,0	98,0	76,0; 76,0; 82,5; 85,0; 88,0
	82,0	82,5	82,5	
	85,0	85,0	85,0	
	88,0	88,0	88,0	
Індукційний період окиснення, хв., не менше	360	480	480	360;360;360; 360; 360
Масова частка сульфуру, %, не менше	0,10	0,02	0,003	0,05; 0,05; 0,05; 0,05; 0,05
Концентрація свинцю, г/дм <sup>3</sup>	0,013	Відсут.	Відсут.	0,013; 0,013; 0,013; 0,013; 0,013
Концентрація фосфору, г/дм <sup>3</sup>	-	Відсут.	Відсут.	Не регламентується
Концентрація мангану, г/дм <sup>3</sup>	-	Відсут.	Відсут.	Не регламентується
Концентрація кисню, %, не більше	2,7	2,7	2,7	2,7; 2,7; 2,7; 2,7; 2,7;
Об'ємна частка олефінових вуглеводнів, %, не більше	-	20,0	10,0	Не регламентується
Об'ємна частка ароматичних вуглеводнів, %, не більше	50,0	40,0	35,0	42; 42; 45; 45; 48
Об'ємна частка бензолу, %, не більше	5,0	2,5	1,0	5,0; 5,0; 5,0; 5,0; 5,0;
Концентрація фактичних смол, мг/100 см <sup>3</sup> бензини, не більше	5	5	5	5,0; 5,0; 5,0; 5,0; 5,0;
Густина за 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	715-780	715-770	715-770	700-760; 700-760; 725-780; 725-780; 725-780

У якості компонентів для виробництва сучасних вітчизняних екологічночистих моторних сумішей бензинів використовують високооктанові кисневі добавки (ВКД) – технічний спирт та ЕТБЕ, які одержані з поновлювальної сільськогосподарської сировини. Нафтопереробні заводи України зацікавлені у використанні ВКД з поновлювальної сировини, а НДІ галузі розробили технічну документацію, за якою випускаються сумішеві бензини А-80ек, А-92ек та А-95ек.

Енергетичні, економічні та екологічні показники автомобільних двигунів під час роботи на сумішевих бензинах із використанням паливного етанолу, як добавки за ТУУ1 8.475-98 близькі до відповідних показників під час роботи на товарних бензинах, а на окремих режимах покращують їх.

Перспективним є також збільшення октанового числа неетильованих бензинів добавками метанолу та сивушного масла (відходи спиртової промисловости). Останнє містить приблизно дві третини ізоамілового спирту, а інше складає ізобутиловий (15-25 %), пропіловий (3-8 %), етиловий (4-6 %) спирти та вода (5 %). У такій суміші сивушне масло є стабілізатором проти розшаровування і підвищує ОЧ бензинів.

**10. Помітних масштабів, в останні часи, досягло використання «біодизеля» – дизельного палива на основі метилових етерів ріпакової олії.** У порівнянні з нафтовими дизельними паливами біодизельні палива мають низку переваг не тільки екологічного характеру. Вони характеризуються високим цетановим числом – у середньому 54-58 од. і високою температурою спалаху – вище 100 °С (що підвищує їх пожежонебезпеку), а також мають кращі мастильні властивості.

Таблиця 1.9.

## Вплив ріпакової олії на фізико-хімічні показники дизельного палива

Показник	Вихідне паливо (ГОСТ 305)	Вміст ріпакової олії, %			
		Зразок 1			Зразок 2
		1	3	4	5
Фракційний склад, °С:					
- початок кипіння	184	185	187	195	188
- 10 %	214	213	213	212	215
- 50 %	265	266	267	268	269
- 90%	330	332	337	343	342
- 96 %	350	353	350	355	347
- кінець кипіння/ вихід, %	351	353	351	356	348
	98	99	99	99	99
Коефіцієнт фільтруємості	1,0	1,09	1,18	1,26	1,9
Температура скаламутнення, °С	- 7	- 8	- 8	- 7	- 7
Гранична температура фільтруємості, °С	- 9	- 8	- 9	- 8	- 8
Температура застигання, °С	- 15	- 17	- 15	- 16	- 13
В'язкість кінематична за 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	4,25	4,41	4,63	4,98	4,96
Густина за 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	827	828	829	832	833
Кислотність, мг КОН/100 см <sup>3</sup> палива	0,06	3,5	9,94	19,32	1,01

До інноваційних напрямків відноситься також підвищення ефективності (глибини) переробки нафти та більш широке впровадження облагороджувальних процесів. У цьому зв'язку особливої уваги заслуговує впровадження процесу ізомеризації, що дозволяє перетворювати світлі прямогонні легкі дистиляти, з дослідницьким октановим числом від 60 до 80 у базовий компонент з підвищеним ОЧД від 82 до 88 – ізомеризат, який має високу леткість та забезпечує підвищене ОЧД світлим фракціям моторного палива.

Таблиця 1.10

## Вплив естерів ріпакової олії на фізико-хімічні показники дизельного палива

Показник	Норма за ГОСТ 305	Норма за ДСТУ 3868	Гідроочи- шене дизельне паливо	Вміст естерів ріпакової олії, %	
				20	30
Фракційний склад, °С:					
- початок кипіння	-	-	175	175	180
- 10 %	-	-	198	200	210
- 50 %	-	-	251	275	290
- 90%	не >280	не >280	320	335	337
- 96 %	-	-	345	350	350
- кінець кипіння	не >360	не >370	346	350	350
вихід, %	-	-	98	98	98
Коефіцієнт фільтруємости	не > 3	не > 3	1,34	2,03	2,31
Температура скаламутнення, °С	> - 5	-	- 9	- 9	- 9
Гранична температура фільтруємости, °С	-	-15 – - 5	- 10	- 24	- 25
Температура застигання, °С	не >- 10	- 25	- 20	- 32	- 32
В'язкість кінема- тична за 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	3,0-6,0	1,8-6,0	3,55	4,1	4,28
Густина за 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	не >860	не >860	821	832	836
Кислотність, мг КОН/100 см <sup>3</sup> палива	не > 5	не > 5	Відсут.	3,04	4,55

Таблиця 1.11

Порівняльна характеристика фізико-хімічних властивостей технічних олій та мінеральних олив

Показник	Рослинні олії						Мінеральні оливи	
	Соняникова (сонол)	Ріпакова (рінол)	Оливкова (олинол)	Соєва-гм (сонол-гм)	Пальмова (палол)	Рицинова (рицол)	М-8	МС-20
Густина за 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	927,5	906,1	914,3	923,7	917,6	1068,7	877,8	897,0
В'язкість за 100 °С, мм <sup>2</sup> /с	7,93	8,09	8,43	7,67	8,62	19,88	7,53	20,5
Індекс в'язкості	167,0	155,4	155,4	166,0	151,0	90,7	89,0	92,0
Кислотне число, мг КОН/100 см <sup>3</sup>	2,14	46,60	5,90	0,03	0,17	1,18	0,015	0,03
Коксуємість, % мас.	0,505	0,465	0,195	0,438	0,120	0,193	0,150	0,270
Температура, °С								
- спалаху	320	224	285	318	315	296	203	270
- застигання	- 16	- 3	-12	- 12	- 30	- 27	- 15	- 18
Показник заломлення світла, $n_D^{20}$	1,4754	1,4718	1,471	1,4732	1,4786	1,4796	1,480	1,5070
Колір, од. ЦНТ	2,0	4,0	1,5	1,0	1,5	1,5	3,0	7,0

#### 1.4. Асортимент, склад та якість авіаційних бензинів

1. Традиційне виробництво авіаційної бензини обмежене двома марками: Б-95/130, Б-91/115 (ГОСТ 1012-72), причому чисельник означає октанове число бензини за моторним методом, а знаменник – сортність за збагаченою сумішшю. Характеристики авіаційних бензинів наведені у табл. 1.12.

Таблиця 1.12

## Характеристики авіаційних бензинів (ГОСТ 1012-72)

Показник	Б-95/130	Б-91/115
Вміст тетраетилсвинцю, г/кг бензини, не більше	3,1	2,5
Детонаційна стійкість: -октанове число (моторний метод), не менше	95	91
-сортність, не менше	130	115
Тепло згоряння (нижня межа), кДж/кг, не менше	42947	42947
Фракційний склад, °С:		
п.к., не нижче	40	40
10 % (об.), не вище	82	82
50 % (об.), не вище	105	105
90 % (об.), не вище	145	145
97,5 % (об.), не вище	180	180
Залишок, %, не більше	1,5	1,5
Тиск насиченої пари бензини, кПа (мм.рт.ст.):		
не менше	33,325(250)	29,326(220)
не більше	45,422(340)	47,988(360)
Кислотність, мг КОН/100 см <sup>3</sup> бензини, не більше	0,3/1,0	0,3/1,0
Температура початку кристалізації, °С, не вище	-60	-60
Йодне число, г J <sub>2</sub> /100 г бензини, не більше	6,0/10,0	2,0
Вміст, %, не більше:		
- ароматичних вуглеводнів	35/-	35/-
- сульфору	0,03/0,05	0,03/0,05
- водорозчинних кислот та лугів	Відсутність	Відсутність
- механічних домішок та води	Відсутність	Відсутність
Випробовування на мідній пластинці	Витримує	
Вміст фактичних смол, мг/100 см <sup>3</sup> , не більше:	4	3
Прозорість	Прозорий	
Колір	Жовтий	Зелений
Вміст <i>n</i> -оксидифеніламіну, %	0,002-0,005	0,002-0,005
Період стабільності, год., не менше	12/8	12/8
Густина за 20°С	Не нормується. Визначення обов'язкове.	
Дробові позначення означають: чисельник – для марки першого сорту; знаменник – другого сорту		

**2. Авіаційні бензини випускають** етильованими із вмістом тетраетилсвинцю (ТЕС) не більше 3,1 г/кг та 2,5 г/кг для бензинів Б-

95/130 та Б-91/115 відповідно. Для безпеки в обігу, а також для маркування в етильовані бензини додають відповідні жиророзчинні барвники.

**3. Авіаційні бензини – це суміш компонентів**, які одержують різними технологічними процесами. На відміну від автомобільних бензинів до складу авіаційних бензинів входять продукти обмеженого числа процесів, при цьому навіть самий низькооктановий компонент має відносно високу детонаційну стійкість – октанове число за моторним методом без ТЕС у межах 70-74 одиниць.

Для одержання авіаційної бензини в якості базової використовують бензину каталітичного риформінгу. Використання в авіаційній техніці бензини Б-91/115, яку одержують на базі бензини каталітичного риформінгу, дозволило відмінити промивання всмоктувальної системи двигуна від смолистих відкладень.

У якості високооктанових компонентів авіаційних бензинів використовують: алкілат (алкілбензина), вміст якої у бензині Б-95/130 досягає 70 %; у невеликому об'ємі технічний ізооктан та ароматичні вуглеводні, переважно толуол, а також піробензол та алкілбензол. Алкілат одержують алкілуванням ізобутану бутенами або їх композитом з пропіленом, а технічний ізооктан – каталітичною полімеризацією бутенів з наступним гідруванням одержаного технічного діізобутена. Для одержання толуолу використовують процеси ароматизації гептанової фракції прямогонної бензини та піроліз бензино-гасових прямогонних фракцій з наступним виділенням толуолу ректифікацією з одержаних продуктів. Алкілбензол одержують каталітичним алкілуванням бензолу олефінами газів крекінгу. У табл. 1.13 наведені характеристики компонентів авіаційних бензинів.

**4. Якщо фракційний склад та інші фізико-хімічні властивості** алкілату та технічного ізооктану дозволяють залучати їх до базових бензинів з метою одержання авіаційних бензинів у дуже широких межах, то об'єм ароматичних вуглеводнів, що додаються до базових бензинів суворо обмежений.



Таблиця 1.13

## Характеристики компонентів авіаційних бензинів

Показник	Алкілат (ТУ38 101372-84)	Толуол (ГОСТ 14710-78)	Алкілбензол (ГОСТ 7166-54)	Піробензол (ОСТ 38 01105-75)	Ізооктан технічний (ГОСТ 4095-75)
Зовнішній вигляд	Прозора безбарвна рідина	Прозора рідина без домішок	Прозора та безбарвна рідина		
Детонаційна стійкість, октанове число, не менше:					
- моторний метод	91,5	-	99,0	-	90,0
- дослідницький метод	93	-	-	-	-
Фракційний склад, °С:					
- п.к., не нижче	40	110	105	80	40
- 10 %(об.), не вище	75	-	120	95	80
- 50 %(об.), не вище	105	-	-	110	115
- 90 %(об.), не вище	130	-*	97,5	155	140
- к.к %(об.), не вище	180	111	180	175	180
Залишок і втрати, %, не більше	2,5	-	2,0	-	2,5
Залишок, %, не більше	1,5	-	1,0	1,0	1,5
Тиск насиченої пари бензини, кПа, не більше:	46,655	-	-	-	46,663
Кислотність, мг КОН/100см <sup>3</sup> , не більше	0,3	-	1,0	-	0,3
Йодне число, г I <sub>2</sub> /100 г, не більше	0,4	-	10,0	-	1,0
Вміст фактичних смола, мг/100 см <sup>3</sup> , не більше:	2	-	2	-	2

Продовження табл. 1.13

Вміст, %, не більше: - сульфуру - водорозчинних кислот та лугів - механічних домішок та води - ароматичних вуглеводнів не менше	0,02 Відсутний Відсутний Відсутний	- - - -	0,02 Відсутний Відсутний -	0,02 Відсутн. Відсутн. 90	0,02 Відсутн. Відсутн. -
Випробовування на мідній пластинці	Витримує				
Густина, кг/м <sup>3</sup>	-	864-867	-	-	-
pH водної витяжки	-	Нейтральна	-	-	-
Випаровування	Випаровується без залишку				
Температура застигання, °С, не вище	-	-	-60	-18	-

Лімітуючими чинниками є межі їх википання, перш за все толуолу та алкілбензолу, а також вміст ароматичних вуглеводнів у авіаційних бензинах вищої категорії якості, що обумовлено їх підвищеною здатністю до нагароутворення. До бензинів, які одержують на базі бензинів прямої перегонки, дозволяється додавати не більше 20 % толуолу та 10 % піробензолу, а до бензинів на основі каталітичного крекінгу – не більше 6 % ароматичних вуглеводнів (толуолу, алкілбензолу або піробензолу).

Авіаційний бензин Б-91/115 переважно одержують на базі бензину каталітичного риформінгу з додаванням 30-40 % алкілатів (або технічного ізооктану) та 8-15 % толуолу. В бензині Б-91/115, що одержують на основі прямогонної бензини нафтової основи, та яка має більш високі октанові числа та сортність, ніж у бензині риформінгу, вміст алкілату коливається у межах 12-21 %. Для приготування авіаційної бензини Б-91/115 на основі бензини каталітичного крекінгу до базової бензини додають 15-20 % алкілату,

10-30 % легкого бензину прямої перегонки та не більше 6 % ароматичних вуглеводнів, переважно толуолу.

Авіаційна бензина Б-95/130 у порівнянні з бензиною Б-91/115 має більш високе значення сортності і, враховуючи обмеження за вмістом ароматичних вуглеводнів, під час компаундування до неї додають алкілат у кількості 30-70 %. Передбачається перейти на єдиний сорт авіаційної бензину типу Б-92 із зниженим (до 2 г/кг) вмістом ТЕС та без нормування сортності.

## **1.5. Дизельні палива**

### **1.5.1. Загальна інформація про дизельні палива**

**1. Дизельне паливо призначається для швидкохідних дизельних та газотурбінних двигунів.** Умови сумішоутворення та спалахування палива у дизелях відрізняються від умов у карбюраторних двигунах. Перевагою перших є можливість досягнення високого ступеня стискання (до 18 у швидкохідних дизелях), внаслідок чого питомі витрати палива в них на 25-30 % нижчі, ніж у карбюраторних двигунах. Дизелі відрізняються більшою складністю у виготовленні, більшими габаритами, меншою потужністю, але вони економічні та надійні у роботі, тому успішно конкурують з карбюраторними двигунами. Дизельні двигуни встановлені на тракторах, тепловозах, морських та річкових судах, великих вантажних машинах, автобусах, пересувних електростанціях тощо.

Основні вимоги, що висуваються споживачами до дизельного палива наступні:

1) необхідні значення цетанового числа, яке визначає потужність та економічні показники роботи двигуна;

2) заданий фракційний склад, який визначає повноту згоряння, димність та токсичність відпрацьованих газів двигуна;

3) певні значення в'язкості та густини, які забезпечують нормальну подачу палива, розпилення у камері згоряння та працездатність системи фільтрування;

4) забезпечення низькотемпературних властивостей, які визначають функціонування системи живлення за від'ємних температур оточуючого середовища;

5) забезпечення належного ступеня чистоти, яка характеризує надійність та тривалість роботи системи фільтрування паливної апаратури та циліндро-поршневої групи двигуна;

6) лімітованість температури спалаху, яка визначає умови безпеки використання палива в дизелях;

7) лімітованість вмісту сірковмісних сполук, ненасичених вуглеводнів та металів, які характеризують нагароутворення, корозію та інтенсивність зношування.

### **1.5.2. Властивості дизельних палив**

*Цетанове число* (ЦЧ) – головний показник запалюваності дизельного палива. Цетанове число палива дорівнює вмісту (% об.) цетана у суміші з  $\alpha$ -метилнафталіном, яка еквівалентна за займанням паливу, що досліджується під час випробувань у стандартних умовах. Цетанове число визначає умови запуску двигуна, жорсткість робочого процесу (швидкість наростання тиску), витрати та димність відпрацьованих газів. Чим вище цетанове число палива, тим нижче швидкість наростання тиску (рис. 1.12) і тим менш жорстко працює двигун. Але з підвищенням цетанового числа зверх оптимального, погіршується економічність двигуна та зростає димність відпрацьованих газів. Цетанове число палив залежить від їх вуглеводневого складу. Найбільш високими цетановими числами характеризуються нормальні парафінові вуглеводні, з підвищенням їх молекулярної маси цетанове число підвищується, а із зростанням розгалуження – знижується. Самі низькі цетанові числа у ароматичних вуглеводнів, які не мають бокових ланцюгів; ароматичні вуглеводні з боковими ланцюгами мають більш високі цетанові числа і тим більші, чим довшим є боковий алкільний ланцюг. Ненасичені вуглеводні характеризуються більш низькими цетановими числами, ніж відповідні їм за будовою парафінові вуглеводні. Нафтеніві

вуглеводні виявляють невисокі цетанові числа, але вищі ніж ароматичні вуглеводні.

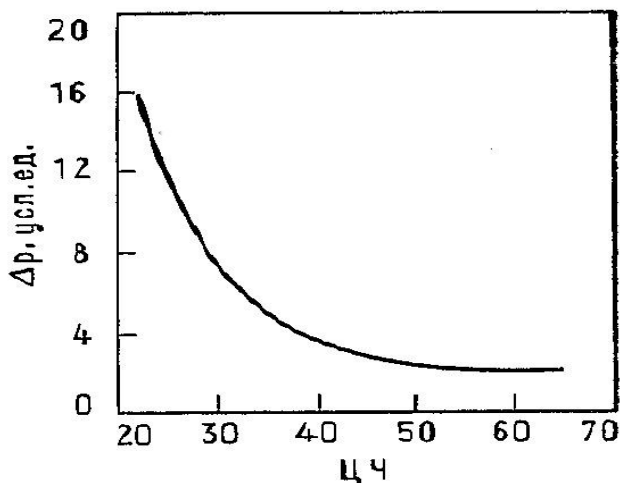


Рис. 1.12. Залежність швидкості наростання тиску ( $\Delta p$ , умовні (ум.) одиниці (од.) у циліндрі двигуна від цетанового числа (ЦЧ) дизельного палива.

Чим вища температура кипіння палива, тим вище цетанове число, і ця залежність носить майже лінійний характер; лише для окремих фракцій цетанове число може знижуватися, що пояснюється їх вуглеводневим складом.

Цетанові числа дизельних палив різних марок наведено у табл. 1.14.

Таблиця 1.14

Значення цетанових чисел дизельного палива різних марок

Марка дизельного палива	Л	З(-35 °С)	З(-45 °С)	А
Цетанове число	47-51	45-49	40-42	38-40

Оптимальні значення цетанового числа дизельних палив знаходяться в межах 40 – 50. Використання палив з цетановим числом менше 40 призводить до жорсткої роботи двигуна, а більше 50 – до збільшення питомої витрати палива за рахунок зменшення

повноти згорання. Влітку можна використовувати паливо з цетановим числом – 40, а взимку для забезпечення холодного пуску двигуна необхідне паливо з цетановим числом 45 або більше. У той же час паливо з температурою застигання нижче – 45 °С характеризуються цетановим числом біля 40.

Додатками, які підвищують цетанове число дизельних палив є ізопропіл- або циклогексил-нітрати. Вони допущені до застосування, але використовуються в обмежених кількостях для підвищення цетанового числа з 38 до 40, тому що при цьому зменшується температура спалаху та підвищується коксуємість палива.

Цетанове число визначають за ГОСТ 3122-67, порівнюючи спалахування досліджуваного палива з еталонним (суміш цетана з  $\alpha$ -метилнафталіном у різних співвідношеннях). Існує безліч розрахункових формул для визначення цетанового числа (ЦЧ) палив, наприклад за їх густиною  $d_4^{20}$  та кінематичною в'язкістю  $\nu_{20}$  :

$$ЦЧ = (\nu_{20} + 17,8) \cdot 1,5879 / d_4^{20}; \quad (1.6)$$

або за вуглеводневим складом:

$$ЦЧ = 0,85C_n + 0,1C_n - 0,2C_a, \quad (1.7)$$

де  $C_n, C_n, C_a$  – вміст парафінових, нафтоєвих та ароматичних вуглеводнів відповідно.

За цими рівняннями можна лише приблизно розрахувати цетанове число. Вони не застосовуються для палив з присадками, які підвищують цетанове число, а також для палив, до складу яких входять бензинові фракції.

За кордоном для характеристики займання палива поряд з цетановим числом використовують дизельний індекс (ДІ). Цей показник нормується і у вітчизняній технічній документації на дизельне пальне, яке йде на експорт, за ТУ 38 001162-85. Дизельний індекс розраховують за формулою:

$$ДІ = t_{ан} \cdot \rho / 100 \quad (1.8)$$

де  $t_{ан}$  – анілінова точка (визначають за ГОСТ 12829-79 у °С та перераховують в °F:  $°F = 9,5 °C + 32$ );  $\rho$  – густина, градуси АПІ.

Між дизельним індексом та цетановим числом палива існує певна залежність, яка наводиться в табл. 1.15.

Таблиця 1.15

Взаємозв'язок дизельного індексу та цетанового числа

Дизельний індекс	20	30	40	50	62	70	80
Цетанове число	30	35	40	45	55	60	80

У табл. 1.16 наведені значення цетанового числа та дизельного індексу різних зразків дизельних палив, що виробляються промисловістю.

Таблиця 1.16

Середні значення цетанового числа та дизельного індексу товарних дизельних палив (літнього, зимового та експортного)

Номер зразка	Цетанове число		Дизельний індекс, експортне	Номер зразка літнє	Цетанове число		Дизельний індекс, експортне
	літнє	зимове			літнє	зимове	
1	48	45	59,0	7	46,5	43	56,4
2	48	46	59,5	8	54	54	61,3
3	47,2	-	54,6	9	50	-	55,4
4	46	47	56,3	10	49	-	54,8
5	52	-	57,0	11	47	45	56,1
6	51	-	54,8				

**3. Фракційний склад.** Характер процесу згоряння палива у двигуні визначається двома його головними показниками: фракційним складом та цетановим числом. На згоряння палива більш легкого фракційного складу витрачається менше повітря, при цьому, за рахунок зменшення часу, необхідного для утворення паливоповітряної суміші, більш повно проходять процеси сумішоутворення (рис. 1.13).

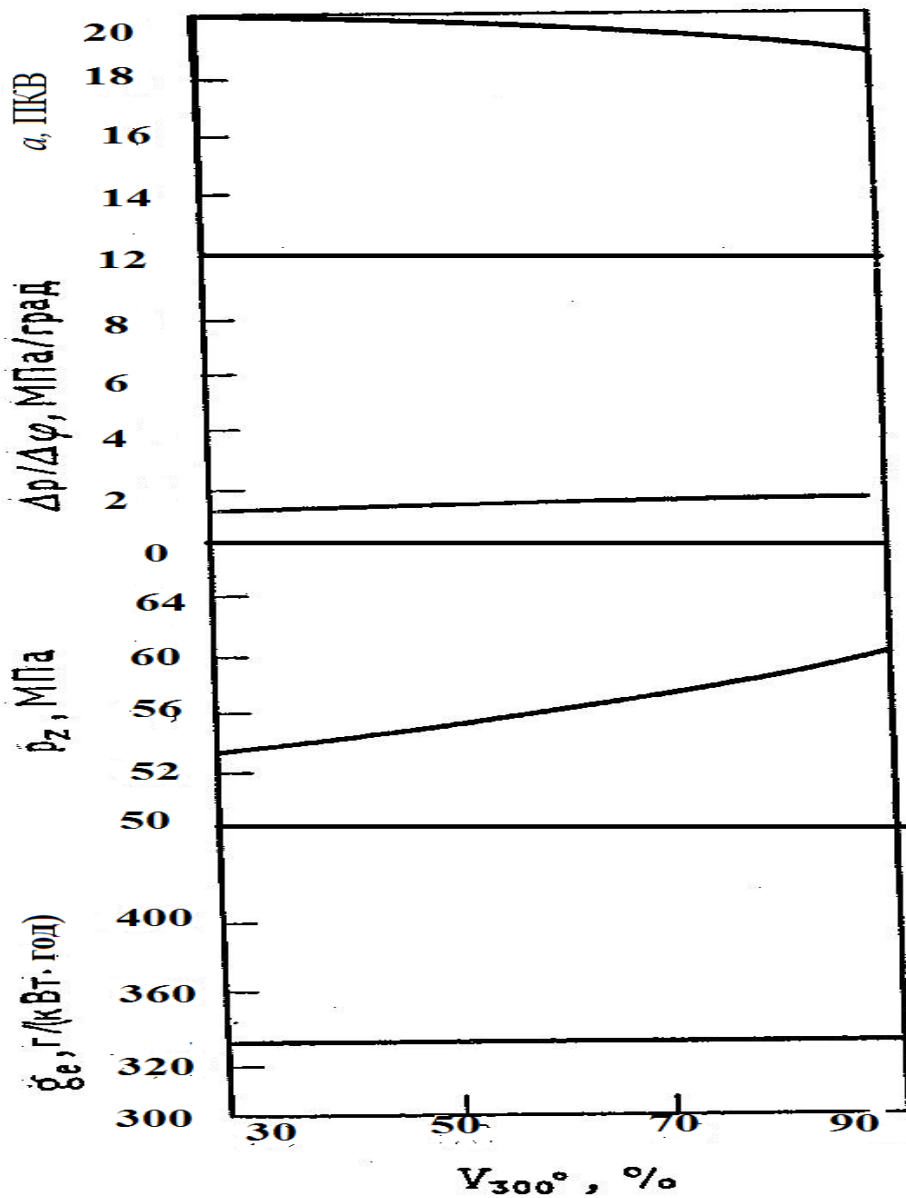


Рис. 1.13. Залежність показників, які характеризують процес згоряння, від фракційного складу:  $g_e$  – питомі витрати;  $P_z$  – максимальний тиск згоряння;  $\Delta p/\Delta \varphi$  – жорсткість роботи;  $\alpha$  – період затримки самоспалахування двотактового двигуна з нерозділеною камерою згоряння, оцінюваний градусом повороту колінчатого вала (ПКВ);  $V_{300}$  – об’єм, що википає до  $300^\circ \text{C}$ .



Полегшення фракційного складу палива, наприклад при додаванні до нього бензинових фракцій, може привести до підвищення жорсткості роботи двигуна, яка визначається швидкістю зростання тиску на 1 повертання колінчатого валу ( $^{\circ}$ ПКВ) (рис. 1.14). Це пояснюється тим, що до моменту самоспалахування робочої суміші у циліндрі двигуна накопичується велика кількість пари палива, і згоряння супроводжується надмірним підвищенням тиску та стукотом у двигуні.

Вплив фракційного складу палива для різних типів двигунів неоднаковий. Двигуни з передкамерним та вихрокамерним сумішоутворенням, внаслідок наявності розігрітих до високої температури стінок передкамери та більш сприятливих умов згоряння, менш чутливі до фракційного складу палива, ніж двигуни з безпосереднім вприскуванням.

Тривалість прокручування двигуна під час запуску його на паливі із середньою температурою кипіння 200-225  $^{\circ}$ C у дев'ять разів менша, ніж на паливі із середньою температурою кипіння 285  $^{\circ}$ C (рис. 1.15).

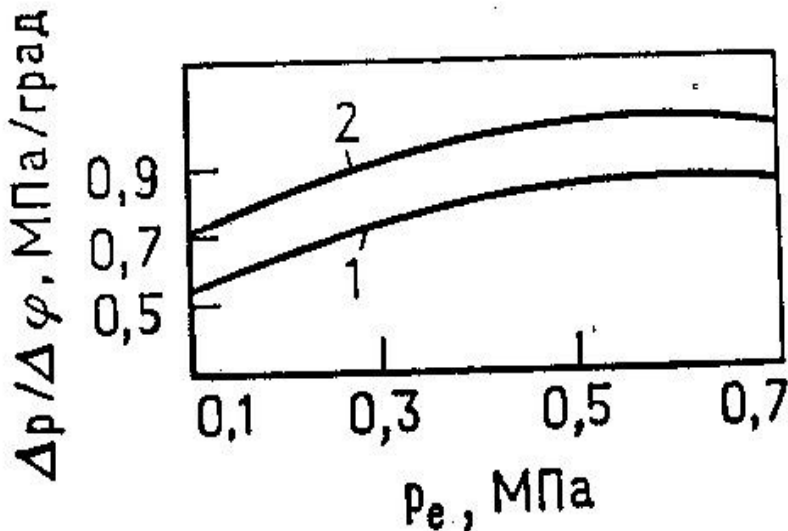


Рис. 1.14. Залежність жорсткості роботи двигуна Д-240 ( $n=2100$  хв $^{-1}$ ) від навантаження під час роботи на дизельному паливі: 1 – стандартному; 2 – із вмістом 37 % бензинових фракцій 60-160  $^{\circ}$ C.

4. *В'язкість та густина палива* визначають процеси випаровування та сумішоутворення у двигуні дизеля. Більш низька густина та в'язкість забезпечують краще розпилення палива. З підвищенням цих показників збільшується діаметер крапель (рис. 1.16) та зменшується повнота їх згорання і, як наслідок, збільшуються питомі витрати палива, зростає димність відпрацьованих газів.

В'язкість палива впливає на наповнення смоку і на втрати палива крізь зазори плунжерних пар. Із зростанням в'язкості палива зростає опір паливної системи, зменшується наповнення смоку, що може призвести до перебоїв у його роботі. При зменшенні в'язкості дизельного палива кількість його, що просочується між плунжером та втулкою, зростає у порівнянні з роботою на більш в'язкому паливі, і як наслідок, знижується продуктивність смоку (рис. 1.17). Від в'язкості залежить знос плунжерних пар.

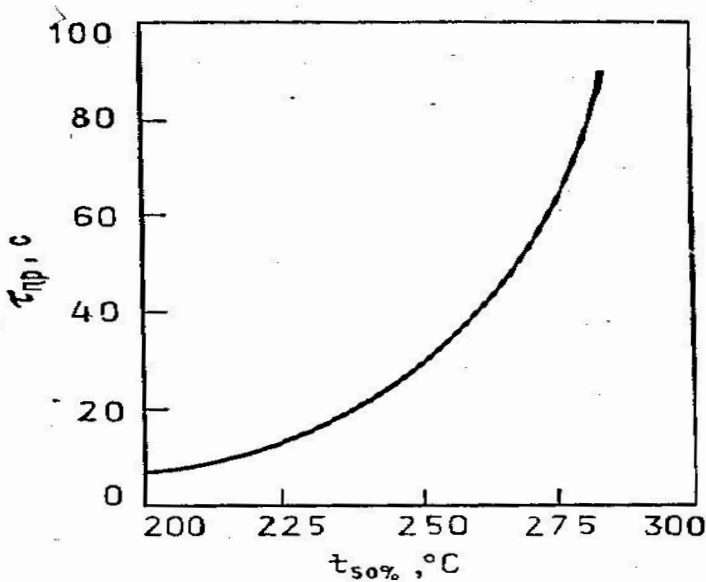


Рис. 1.15. Залежність часу прокручування двигуна ( $\tau_{пр}$ , с) при запуску від температури википання 50% (об.) палива ( $t_{50\%}$ , °C).

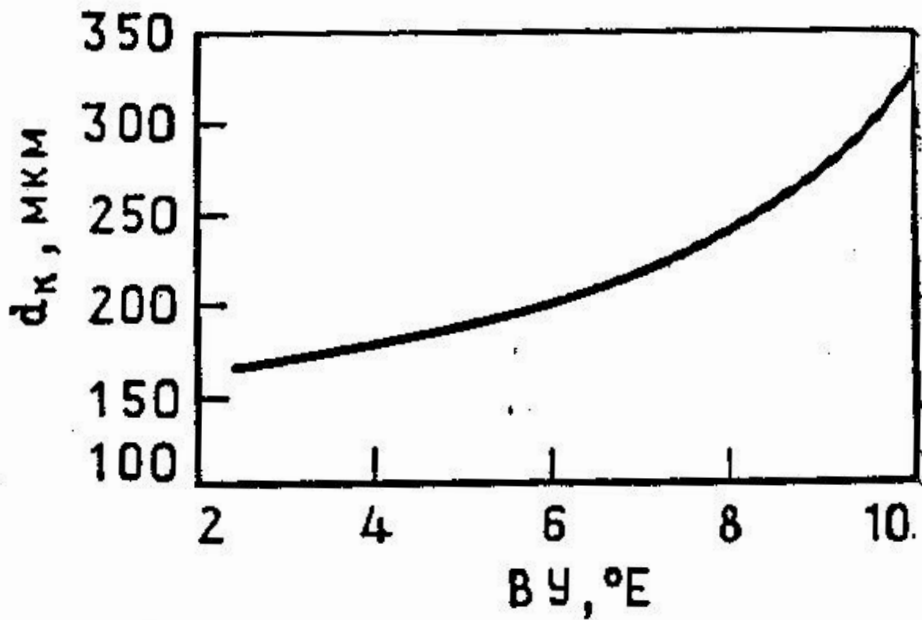


Рис. 1.16. Залежність середнього діаметру крапель ( $d_k$ , мкм, тонкість розпилювання палива) від його умовної в'язкості (ВУ, °Енглера).

Нижня межа в'язкості палива, за якою забезпечується висока змащуюча здатність дизельного палива, залежить від конструктивних особливостей паливної апаратури та умов її експлуатації. В'язкість палива у межах 1,8-7,0 мм<sup>2</sup>/с практично не впливає на знос плунжерів паливної апаратури сучасних швидкохідних дизелів.

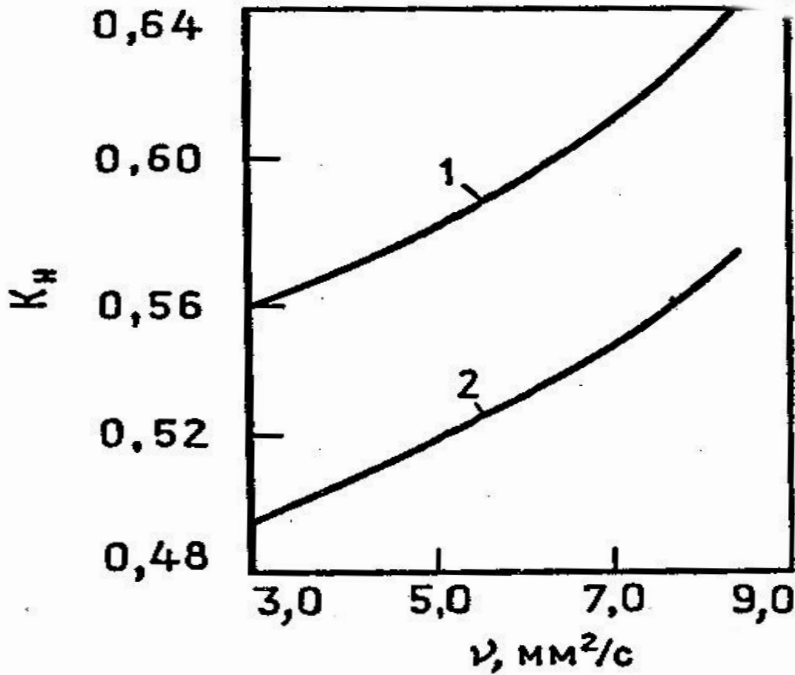


Рис. 1.17. Залежність коефіцієнту подачі смоку ( $K_H$ ) від кінематичної в'язкості палива ( $\nu$ , мм<sup>2</sup>/с): 1 –  $n = 1000$  об./хв; 2 –  $n = 400$  об./хв.

В'язкість палива залежить від його вуглеводневого складу. Стандартом на дизельне пальне в'язкість нормується в достатньо широких межах, що обумовлено різницею вуглеводневого складу нафти, яка переробляється.

На процеси випаровування та сумішоутворення впливають також поверхневий натяг та тиск насиченої пари, які залежать від вуглеводневого та фракційного складу палива. З обтяженням фракційного складу поверхневий натяг ( $\sigma$ , Н/м) збільшується. Для легких дизельних палив він складає 0,030-0,032 Н/м за 20 °С, а при інших температурах може бути розрахований за формулою:

$$\sigma_t = \sigma_0 - K(t - t_0), \quad (1.9)$$

де  $\sigma_t$  – поверхневий натяг, що розраховується за температури  $t$ ;  $\sigma_0$  – поверхневий натяг за температури  $t_0$  (знаходиться експериментально);  $K$  – стала, дорівнює 0,10.

Тиск насиченої пари дизельних палив невеликий і, як правило, не перевищує 0,665 кПа за 37,8 °С.

**5. Низькоємпературні властивості дизельного палива** характеризуються такими показниками, як: а) температура застигання ( $t_{\text{заст}}$ ); б) температура каламутнення ( $t_{\text{к}}$ ); в) гранична температура фільтруємості ( $t_{\text{гр.ф}}$ ).

Температура застигання визначає умови складського зберігання палива, температура каламутнення та гранична температура фільтруємості визначають умови застосування палива, хоча на практиці відомі випадки використання палив за температур, що наближуються до  $t_{\text{заст}}$ . Для більшості дизельних палив різниця між  $t_{\text{к}}$  та  $t_{\text{заст}}$  складає 5-7 °С.

Для забезпечення необхідних температур каламутнення та застигання зимові дизельні палива одержують головним чином (88 %) досягаючи полегшення фракційного складу з 360 °С до 320 °С для палив з  $t_{\text{заст.}} = -35$  °С та до 280-320 °С для палив з  $t_{\text{заст.}} = -45$  °С.

Ресурси дизельного палива тісно пов'язані з його фракційним складом. Для одержання палива з  $t_{\text{заст.}} = -35$  °С та  $t_{\text{п}} = -25$  °С необхідно знизити температуру кінця кипінні палива з 360 °С до 320 °С, а для палив з  $t_{\text{заст.}} = -45$  °С та  $t_{\text{п}} = -35$  °С до 280 °С, що призводить до зниження ступеня відбирання дизельного палива з нафти з 42,0 % до 30,5 % та 22,4 % відповідно (табл. 1.17).

Скоротити втрати під час виробництва зимового дизельного палива можна додаванням до палива депресорних присадок (соті долі відсотків). Депресорні присадки достатньо ефективно знижують  $t_{\text{заст.}}$  та практично не впливають на  $t_{\text{к}}$  палива, що значною мірою обмежує температуру його застосування.

Таблиця 1.17

Характеристики дизельних палив з різними  
низькотемпературними властивостями

Характеристика	Фракції, °С						
	160- 280	160- 320	160- 350	160- 370	160- 390	180- 350	180- 370
Вихід на нафту, % (мас.)	22,4	30,5	35,9	39,2	42,0	32,2	35,5
Фракційний склад, °С:							
початок кип.	188	190	192	194	197	210	211
10 % (об.)	198	210	203	205	211	228	227
50 % (об.)	226	246	258	265	274	272	275
90 % (об.)	260	295	320	336	354	327	340
96 % (об.)	267	305	330	346	358	337	345
98 % (об.)	273	306	332	347	362	338	347
Густина за 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	823	832	837	841	844	842	846
В'язкість кінематична $\nu_{20}$ , мм <sup>2</sup> /с	2,47	3,02	3,77	4,31	4,73	4,35	5,06
Температура, °С:							
застигання	-47	-35	-30	-19	-13	-22	-14
каламутнення	-38	-28	-17	-11	-6	-13	-50
Паливо (марка)	З(-45°С)	В(-35°С)	Л	Л	Л	Л	Л

У зв'язку з цим низькотемпературні властивості дизельних палив з депресором специфікаціями усіх країн оцінюють за  $t_k$  та  $t_{гр.ф.}$  на відміну від палив без депресора, низькотемпературні властивості яких за ГОСТ 305-82 регламентують за  $t_{заст}$  та  $t_k$ . Різниця між  $t_k$  та  $t_{гр.ф.}$  не повинна перевищувати 10 °С. При зниженні температури палива нижче його граничної температури фільтруємости або у разі, коли  $t_k - t_{гр.ф.} > 10$  °С, у паливі накопичується така кількість кристалів парафіну, що вони не здатні знаходитися у зваженому стані тривалий

час. Значна частина їх осаджується на дно ємності, що утруднює використання такого палива.

Іноді на місцях для зниження температури застигання використовують суміші літніх сортів дизельних палив з реактивним паливом або бензиною. При розбавленні дизельних палив більш низькокиплячими компонентами  $t_{\text{заст}}$  та  $t_{\text{к}}$  сумішей завжди відхиляється у бік вище застигаючого дизельного палива, внаслідок чого доводиться використовувати значну (до 80 %) кількість розріджувача (табл. 1.18), що у свою чергу, призводить до підвищення зносу двигуна та зниження цетанового числа.

Таблиця 1.18

Вплив гасу та бензини на низькотемпературні властивості літнього дизельного палива

Температура, °С	Дизельне паливо літнє	Паливо ТС-1, %				Бензин А-76, %			
		10	20	30	80	10	20	30	80
Застигання	-12	-15	-20	-20	-44	-15	-19	-22	-49
Каламутнення	-5	-5	-7	-10	-21	-6	-7	-9	-25
Граничної фільтруємості	-6	-6	-7	-9	-25	-6	-10	-13	-26

**6. Ступінь чистоти дизельних палив.** Цей показник визначає ефективність та надійність роботи двигуна, особливо його паливної апаратури. Для плунжерів та гільз паливних pomp зазори складають від 1,5 мкм до 4,0 мкм. Частинки забруднень, розмір яких більше 4,0 мкм, спричиняють підвищений знос деталей паливної апаратури, що і визначає відповідні вимоги до чистоти палива.

Чистоту палива оцінюють коефіцієнтом фільтруємості (ГОСТ 19006-73), який представляє собою відношення часу фільтрування крізь фільтр з паперу БФДТ за атмосферного тиску десятої порції палива, яке фільтрується, до його першої порції. На фільтруємість палив впливає наявність води, механічних домішок, смолистих речовин, мил нафтових кислот. У товарних дизельних паливах міститься розчинена вода у кількості від 0,002 % до 0,008 % (гідрід-

кальцієвий метод визначення), яка не впливає на коефіцієнт фільтруємості. Нерозчинена у паливі вода від 0,001 % та вище призводить до підвищення коефіцієнта фільтруємості. Але вплив цього чинника незначний. Присутність у паливі поверхнево-активних речовин – мил нафтових кислот, смолистих та сульфурорганічних сполук – посилює негативний вплив емульсованої води на фільтрування палив. Достатньо  $(15-20) \cdot 10^{-4} \%$  мил нафтових кислот, щоб коефіцієнт фільтруємості підвищився з 2 до 4-5.

**7. Температура спалаху** визначає пожежонебезпечність дизельних палив. Відповідно до ГОСТ 305-82, передбачається випуск палива з температурою спалаху не нижче 40 °С для дизелів загального призначення та не нижче 62 °С – для тепловозних та судових двигунів. Температура спалаху є функцією низькокиплячих фракцій, які містяться у паливі (рис. 1.18). Підвищити температуру спалаху дизельного палива можливо, якщо підвищити температуру початку кипіння, а відповідно, знизити відбір палива від нафти.

На рис. 1.19 наведена залежність зниження потенційного виходу дизельного палива (у мас. %) на нафту за умови підвищення температури спалаху на 1 °С від виходу фракції 150-350 °С: для дизельного палива, вихід якого становить 42 % на нафту, підвищення температури спалаху на 1 °С знижує його відбір на 0,3 % на нафту або 1,2 % на паливо.

**8. Сульфурвмісні сполуки, ненасичені вуглеводні та метали.** Всі ці сполуки впливають на нагароутворення у дизелях, вони є причиною підвищеної корозії та зносу. При згорянні палив, які містять ненасичені вуглеводні, внаслідок окислення у циліндрі двигуна утворюються смолисті речовини, а потім нагар. Внаслідок цього падає потужність та підвищується знос деталей двигуна. Наприклад, маса нагару, що утворюється на деталях двигунів після випробувань літнього дизельного палива на двигуні ЯАЗ-204 на протязі 500 год., склала:



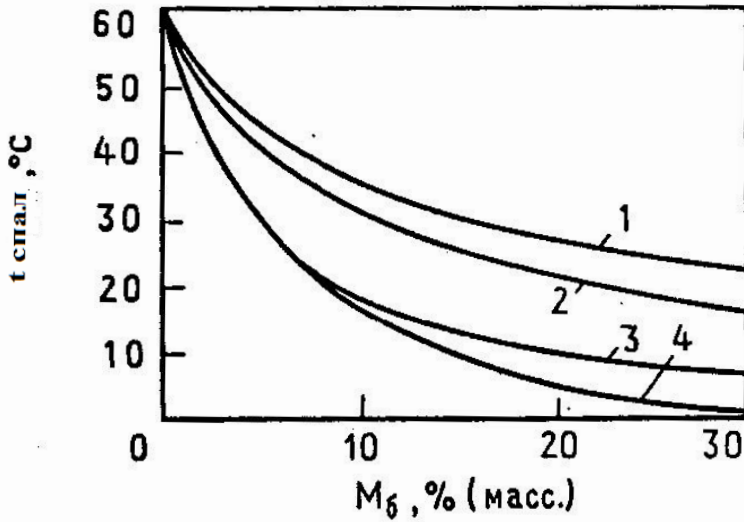


Рис. 1.18. Залежність температури спалаху дизельного палива ( $t_{\text{спал.}}, ^\circ\text{C}$ ) від вмісту бензинових фракцій ( $M_b, \% \text{ мас.}$ ): 1 – фракція 105-180  $^\circ\text{C}$ ; 2 – 80-120  $^\circ\text{C}$ ; 3 – 62-180  $^\circ\text{C}$ ; 4 – 62-105  $^\circ\text{C}$ .

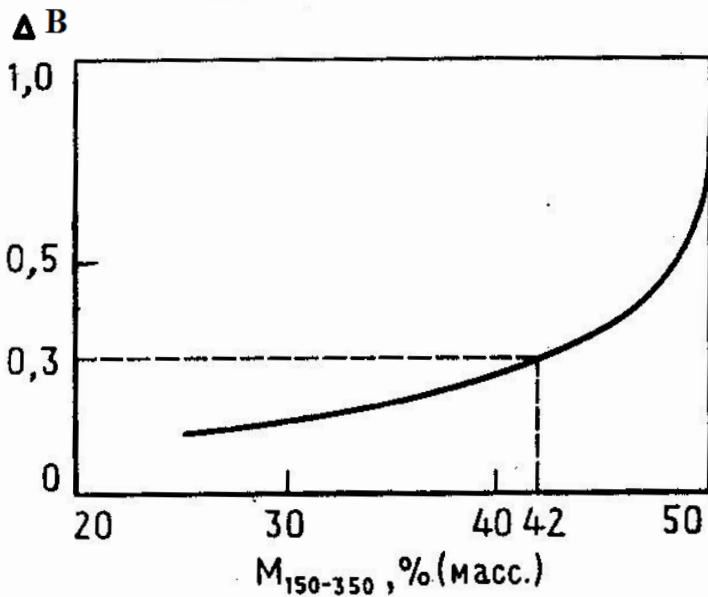


Рис. 1.19. Зміни виходу дизельного палива ( $\Delta B$ ) за умови підвищення температури спалаху на 1  $^\circ\text{C}$  від вмісту у нафті фракції 150-350  $^\circ\text{C}$  ( $M_{150-300}, \% \text{ мас.}$ ).

Коксуємість 10 % -го залишку	0,02	0,08	0,09
Маса нагару, г:			
на гільзах	2,90	1,43	7,30
на поршнях та кільцях	24,48	21,91	42,01

Вміст ненасичених вуглеводнів визначають за йодним числом та нормують стандартом – не більше 6 г  $J_2/100$  г.

Сполуки сульфуру під час згоряння утворюють  $SO_2$  та  $SO_3$  (останній суттєво впливає на нагароутворення у двигуні, знос та корозію його деталей, на зміну якості оливи), що підвищує точку роси водяної пари, посилюючи цим процес утворення сульфатної кислоти. Продукти взаємодії кислоти з оливою (смолисті речовини), нагар сприяють зносу деталей двигуна. Вплив вмісту сульфуру у паливі на знос двигуна ілюструється залежностями, що наведені на рис. 1.20. Допустима мінімальна кількість сірки в дизельному паливі складає 0,2 – 0,5%.

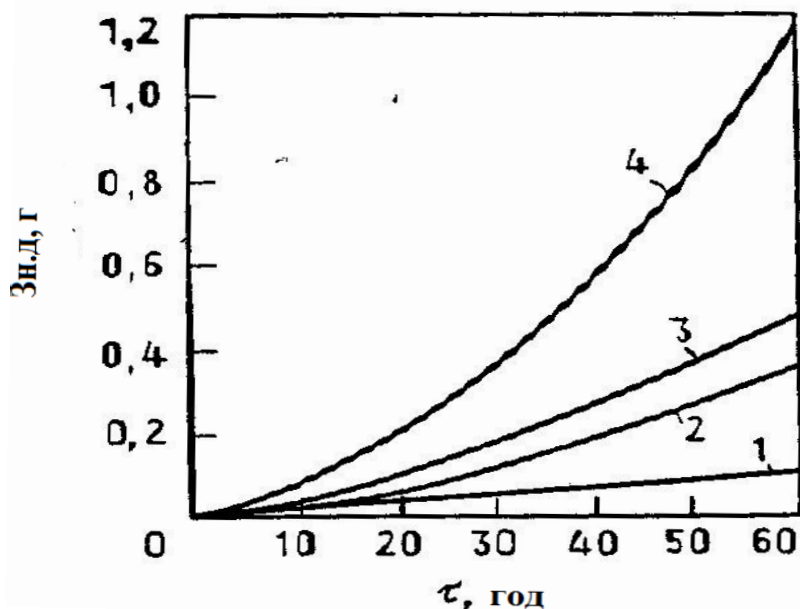


Рис. 1.20. Залежність зносу двигуна за вмістом заліза в оливі ( $Z_{н.д.}, г$ ), від тривалості випробувань ( $\tau$ , год.) за умови вмісту сульфуру у паливі: 1 – 0,01 %; 2 – 0,3 %; 3 – 0,7 %; 4 – 1,3 %.

Присутність у паливі металів є причиною підвищеної корозії та зносу. У табл. 1.19 наведені данні про вміст металів у товарних дизельних паливах.

Таблиця 1.19

Вміст металів у дизельних паливах ( $10^{-4}$  %) різних підприємств

Номер зразка	V	Ni	Fe	Cu	Pb	Ca	Al	Na	Mo
1	<0,5	0,3	0,35	<0,07	<0,3	0,15	<0,7	0,08	<0,3
2	<0,5	<0,3	0,35	<0,07	0,2	0,1	<0,7	0,02	<0,3
3	<0,5	<0,3	0,55	<0,07	0,2	0,17	<0,7	0,18	0,3
4	<0,5	<0,3	0,35	<0,07	0,2	0,3	<0,7	0,15	<0,3
5	<0,5	<0,3	0,35	<0,07	0,3	0,3	<0,7	0,12	<0,3
6	<0,5	<0,3	0,4	<0,07	0,3	<0,15	<0,7	<0,07	<0,3

### 1.5.3. Асортимент, склад та якість дизельних палив

**1. Нафтопереробна промисловість виробляє дизельне паливо** за ГОСТ 305-82 трьох марок (табл. 1.20): Л – літнє, яке використовується за температур оточуючого повітря 0 °С та вище; З – зимове, яке застосовується за температур до – 20 °С; марки А – арктичне, температура застосування якого встановлюється до -50 °С. Вміст сульфуру у дизельному паливі марок Л та З не перевищує 0,5 %, а марок А – 0,4 % ; для палив вищої категорії якості воно не повинно перевищувати 0,2 %.

**2. Дизельне паливо** (ГОСТ 305-82) одержують компаундуванням прямогонних та гідроочищених фракцій у співвідношеннях, які забезпечують вимоги стандарту за вмістом сульфуру. У якості сировини для процесів гідроочищення часто використовують суміш середнестильованих фракцій прямої перегонки та вторинних процесів, найчастіше прямогонного дизельного палива та легкого газойлю каталітичного крекінгу. Вміст сульфуру у прямогонних фракціях залежно від типу нафти, яка переробляється, коливається у межах 0,8-1,0 % (для сірчистих нафт),

а вміст сульфуру у гідроочищеному компоненті – від 0,08 % до 0,12 %.

Таблиця 1.20

Характеристика дизельного палива різних марок

Показник	Л	З	А
Цетанове число, не менше	45	45	45
Фракційний склад, °С, не вище:			
50 % (об.)	280	280	255
96 % (об.)	360	340	330
В'язкість кінематична за 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	3,0-6,0	1,8-5,0	1,5-4,0
Температура, °С, не вище:			
Застигання	-10	-35	-55
каламутнення	-5	-25	-
Температура спалаху у закритому тиглі, °С, не нижче:			
- для тепловозних та судових двигунів та газових турбін	62	40	35
- для дизелів загального призначення	40	35	30
Вміст меркаптанового сульфуру, % не більше	0,01	0,01	0,01
Дослідження на мідній пластинці	Витримує		
Вміст фактичних смол, мг/100 см <sup>3</sup> , не більше	40	30	30
Кислотність, мг КОН/100 см <sup>3</sup> , не більше	5	5	5
Йодне число, г J <sub>2</sub> /100 г, не більше	6	6	6
Зольність, %, не більше	0,01	0,01	0,01
Коксуємість 10%-го залишку, %, не більше	0,30	0,30	0,30
Коефіцієнт фільтруємості, не більше	3	3	3
Густина за 20 °С, кг/м <sup>3</sup> , не більше	860	840	830

**3. Дизельне паливо “важкого” фракційного складу (ТУ 38 001355-86).** Для використання у літній період виготовляють дизельне пальне більш важкого фракційного складу (табл. 1.21). Відмінність його від стандартного дизельного палива: більш висока (на 20-30 °С) температура кінця кипіння – до 360 °С переганяється 90 % (об.),

замість 96 % (об.). Внаслідок цього температура википання 50 % (об.) його на 10 °С вища.

Таблиця 1.21.

Характеристика дизельного палива “важкого” фракційного складу

Показник	Норма
Цетанове число	≥ 45
Фракційний склад: 50 % (об.) переганяється за температури, °С до 360 °С переганяється, %	≤ 290 ≥ 90
В'язкість кінематична за 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	3,0-6,5
Температура, °С: застигання каламутнення	≤ 0 ≤ 5
Температура спалаху у закритому тиглі, °С: - для дизелів загального призначення - для тепловозних та судових дизелів	≥ 40 ≥ 61
Вміст сульфуру, % у паливі типу I у паливі типу II	≤ 0,2 ≤ 0,5
Вміст меркаптанового сульфуру, %	≤ 0,01
Дослідження на мідній пластинці	Витримує
Кислотність, мг КОН/100 см <sup>3</sup>	≤ 5
Йодне число, г J <sub>2</sub> /100 г	≤ 6
Зольність, %	≤ 0,01
Коксуємість 10%-го залишку, %	≤ 0,3
Коефіцієнт фільтрування, не більше	≤ 3
Густина за 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	≤ 860
Колір, од. ЦНТ	≤ 2
<i>Примітка.</i> Вміст сірководню, водорозчинних кислот та лугів, механічних домішок, води – відсутність.	

За фракційним складом та головними фізико-хімічними показниками це паливо наближається до палив, що виробляються за кордоном. Технологія виробництва дизельного палива “важкого” фракційного складу аналогічна технології одержання палива за ГОСТ 305-82.

**4. Дизельне паливо експортне (ТУ 38 001162)** – виробляється для постачання на експорт із вмістом сульфуру до 0,2 % (табл. 1.22). Виходячи із жорстких вимог до вмісту сульфуру, експортне дизельне паливо одержують гідроочищенням прямогонних дизельних фракцій. Для оцінки його якості, за вимогою замовників, визначають дизельний індекс (а не цетанове число, як прийнято за ГОСТ 306-82). Окрім того, на заміну визначення вмісту води та коефіцієнта фільтрує - мости експрес-методом, визначають прозорість палива за температури 10 °С.

#### **1.5.4. Перспективні дизельні палива**

**1. Потреби у дизельному паливі можуть бути** забезпечені поглибленням переробки нафти, оптимізацією якості дизельних палив та залученням у якості компонентів або застосуванням у чистому виді продуктів не нафтового походження. Поглиблення переробки нафти дозволяє за рахунок використання вторинних процесів одержати світлі продукти із залишкової сировини. При цьому мазут переробляють за умов вакуумної перегонки; вакуумний газойль направляється на каталітичний крекінг, гідрокрекінг, залишок від вакуумної перегонки є сировиною термічного крекінгу, уповільненого коксування, термоконтактного крекінгу та вісбрекрекінгу.

Продукти вторинних процесів суттєво відрізняються від прямогонних за хімічним складом та характеризуються підвищеним вмістом ароматичних та ненасичених вуглеводнів, тому використання їх у якості компонентів дизельних палив потребує додаткового їх облагороджування. Виключення складають продукти гідрокрекінгу, які не поступаються за якістю гідроочищеним дизельним паливам.

З поглибленням переробки нафти частка вторинних продуктів у складі дизельного палива зростає до 40-50 %, тоді як сьогодні вона складає 5 % і лише на окремих заводах 15 %.

**2. Оптимізація якості не є радикальним способом,** як поглиблена переробка, але достатньо ефективна для збільшення ресурсів палив. Значне збільшення виходу дизельних палив з нафти

може бути забезпечене оптимізацією їх фракційного складу. Деяке обваження фракційного складу дозволить підвищити їх відбір на 2-3 %, відповідно, збільшить ресурси на 6-8 %, рахуючи на паливо.

Таблиця 1.22

Характеристика експортного дизельного палива:  
літнього – ДЛЕ, зимового – ДЗЕ

Показник	ДЛЕ	ДЗЕ
Дизельний індекс, не менше	58	53
Фракційний склад, °С:		
50 % (об), не вище	280	280
90 % (об.), не вище	340	330
96 % (об.), не вище	360	360
В'язкість кінематична за 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	3,0-6,0	2,7-6,0
Температура, °С не вище :		
застигання	-10	-35
фільтруємості	-5	[*]
Температура спалаху у закритому тиглі, °С не нижче	65	60
Вміст сульфуру, % не більше	0,2	0,2
Дослідження на мідній пластинці	Витримує	
Кислотність, мг КОН/100 см <sup>3</sup> , не більше	3,0	3,0
Зольність, %, не більше	0,01	0,01
Коксуємість 10%-го залишку, % не більше	0,2	0,2
Колір, од. ЦНТ не більше	2,0	2,0
Вміст механічних домішок	Відсутність	
Прозорість за 10 °С	Прозоре	
Густина за 20 °С, кг/м <sup>3</sup> , не більше	845	845
<i>Примітка.</i> [*] – показник не нормується; визначення обов'язкове.		

**3. Розширення фракційного складу дизельних палив** можливе не тільки за рахунок підвищення температури кінця їх кипіння, а й залучення до їх складу бензинових фракцій. Така можливість з'явиться при подальшій дизелізації автомобільного парку та зменшення споживання бензини для авт.

**4. Поряд із фракційним складом передбачається оптимізувати температуру спалаху дизельних палив, тому що газойлеві фракції вторинних процесів, частка яких у складі палива зростає, мають низькі цетанові числа (25-30). Дослідження останніх років показали, що цетанове число 40 для літніх дизельних палив цілком відповідає вимогам багатьох існуючих двигунів та повністю забезпечує їх м'яку роботу на всіх режимах.**

**5. В останні часи приділяється увага використанню продуктів ненафтового походження, як компонентів дизельних палив, а саме спиртів. Використання спиртів у дизелях у чистому виді потребує конструктивних змін двигунів, що обумовлено недостатнім спалахуванням спиртів. Суміші дизельного палива з етанолом та метанолом менш стабільні, ніж аналогічні суміші з бензиною і використання таких сумішей потребує стабілізаторів, які дорого коштують. Все це навряд чи дозволить широко використовувати спирти у складі дизельних палив.**

**6. При оцінці можливих масштабів палив із альтернативних видів сировини слід враховувати ресурси сировини, ступінь розробки процесів виробництва, транспортування та зберігання, а також техніко-економічні показники з їх використання та виробництва.**

### **1.6. Якісні показники дизельних палив**

1. Німецький інженер-винахідник Рудольф Дизель (Diesel) [1858-1913], вивчаючи розрахунки ідеального циклу теплового двигуна з максимальним коефіцієнтом корисної дії (ККД), який ввів у науковий обіг французький фізик, один із засновників термодинаміки Ніколя Леонар Саді Карно (Carnot) [1796-1832], здійснив їх на практиці. Сутність ідеї Р.Дизеля полягала у стисканні повітряно-паливної суміші у циліндрі до тиску 25 МПа, за якого температура досягала значень, достатніх для самоспалахування палива, яке вприскується у камеру згорання. На честь Дизеля у подальшому ці двигуни були названі дизельними.

Ефективні питомі витрати палива у сучасному дизельному двигуні у середньому на 30 % нижчі, ніж у бензиновому. А ККД



дизелів у наш час на 10 % перевищує (45 %) ККД карбюраторних двигунів (35 %). Висока ступінь стискання (до 18) дизеля обумовлена конструкцією його паливноподаючої системи. Окрім того, дизельне паливо має низку переваг перед бензинами:

1) використання дизельного палива значно безпечніше у пожежному відношенні;

2) низькі втрати під час транспортування, зберігання та розподілі завдяки низькій випаровуваності палива;

3) використання дизельного палива розглядається як спосіб збільшення паливних ресурсів (раціональне використання та економія вуглеводневої сировини) за рахунок використання більш важких, ніж бензина, фракцій нафти – типу гасу, газойлю, соляри та їх сумішей.

Сучасні дизельні двигуни встановлюють практично на всіх видах транспортних засобів (окрім літаків), а також використовують у якості стаціонарних установок (дизель-генератори, дизель-смоки). Залежно від призначення вони різняться за частотою обертання колінчатого валу: вище  $1500 \text{ хв.}^{-1}$  – високообертові,  $250\text{-}1500 \text{ хв.}^{-1}$  – середньообертові та менше  $250 \text{ хв.}^{-1}$  – низькообертові.

Від частоти обертання колінчатого валу та від довжини ходу залежить лінійна швидкість руху поршня. За цією ознакою дизельні двигуни поділяються на тихохідні ( $v < 6,5 \text{ м/с}$ ), середньої швидкохідні ( $v = 6,5\text{-}9,0 \text{ м/с}$ ) та швидкохідні ( $v > 9 \text{ м/с}$ ).

На авто встановлюють високообертові швидкохідні двигуни. Але внаслідок високої теплонапруженості вони зазнають більшого зносу, порівняно сильно шумлять, терміни їх експлуатації менший та економічність нижча. На великих суднах, де дозволяють розміри, встановлюють тихохідні двигуни, більш громіздкі, але більш надійні та менш вимогливі.

**2. Найбільш важливим якісним показником дизельних палив є їх спалахування. Самоспалахування – це здатність палива самочинно окиснюватись до появи полум'я. Для дизельних двигунів використовують більш важкі за складом і температурами википання**

фракції палива у порівнянні з бензинами. У наш час асортимент палив для дизельних двигунів класифіковано залежно від галузі їх використання (табл. 1.23).

**3. Головною вимогою до палив дизельних двигунів є їх здатність легко спалахувати під час стискання, утворюючи попередньо горючу суміш з повітрям. Здатність палива до самоспалахування виражається умовним показником – цетановим числом (ЦЧ). Між частотою обертання колінчатого валу  $n$  та вимогами до ЦЧ палива існує така емпірична залежність :**

$$\text{ЦЧ} = 3,5 n^{1/3} \quad (1.10)$$

Оптимальне для сучасних двигунів значення ЦЧ складає 45-55 од. За низьких значень ЦЧ знижується потужність та економічність дизеля, збільшується його зношуваність, шумність, токсичність відпрацьованих газів.

Таблиця 1.23

Палива для дизельних двигунів

Двигун	Галузь використання	Паливо
Високообертові ( $n > 1500 \text{ хв.}^{-1}$ )	Автомобілі, тепловози, малі річні та морські судна, стаціонарні установки	Паливо для високо обертових дизелів, судове малов'язке паливо
Середньообертові ( $n = 250 - 1500 \text{ хв.}^{-1}$ )	Річні та морські судна, стаціонарні устави	Судові середньов'язкі палива
Малообертві ( $n < 1500 \text{ хв.}^{-1}$ )	Великі річні та морські судна	Судові високов'язкі палива, флотські мазути

Із збільшенням ЦЧ зверх оптимального знижується його економічність та збільшується димність відпрацьованих газів. Цетанове число обумовлене вуглеводневим складом палива. Саме низьке ЦЧ мають нерозгалужені ароматичні вуглеводні, але із збільшенням бокового ланцюга у цій групі вуглеводнів спостерігається зростання ЦЧ. Найбільш високі значення ЦЧ мають нормальні парафіни. На ЦЧ палива впливає також ступінь стискання

у камері згоряння. Чим вона вище, тим вище температура при стисканні, тим легше спалахує паливо у тому числі за меншого значення його ЦЧ (рис. 1.21). Цетанове число вітчизняних дизельних палив складає 46-52 од.

Цетанове число дизельного палива визначають за допомогою моторної установки типу ІТ9-3. Сутність методу полягає у порівнянні спалахування досліджуваної проби палива з еталонною. В якості еталонного палива використовується суміш цетана (н-гексадекана,  $C_{16}H_{34}$ ) та  $\alpha$ -метилнафталіна ( $C_{11}H_{10}$ ) у різних співвідношеннях. ЦЧ цетана прийняте за 100 одиниць, а  $\alpha$ -метилнафталіна – за 0.



Рис. 1.21. Залежність цетанового числа від ступеня стискання двигуна.

Існують розрахункові методи визначення ЦЧ, зокрема з певним наближенням його можна розрахувати за формулою:

$$ЦЧ = (\nu_{20} + 17,8) \cdot 1,5879 / d_4^{20}; \quad (1.11)$$

де  $\nu_{20}$  кінематична в'язкість за 20 °С;  $d_4^{20}$  – густина палива;

або за іншою формулою:

$$ЦЧ = 0,85C_n + 0,1C_n - 0,2C_a \quad (1.12)$$

де  $C_n, C_n, C_a$  – вміст парафінових, нафтових та ароматичних вуглеводнів відповідно у складі палива.

Дизельний індекс (ДІ) визначається розрахунковим шляхом за залежністю:

$$ДІ = \frac{t_{ан} \cdot \rho_4^{15}}{100} \quad (1.13)$$

де  $t_{ан}$  – анілінова точка, що відображає ту мінімальну температуру ( $^{\circ}\text{C}$ ), за якої дана концентрація аніліну ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ) повністю розчиниться в об'ємі палива;  $\rho_4^{15}$  – густина палива за  $15^{\circ}\text{C}$ ;

або за іншою формулою:

$$ДІ = \frac{(1,8t_{ан} + 32) \cdot (141,5 - 131,5\rho_4^{15})}{100\rho_4^{15}} \quad (1.14)$$

**4. Для дизельних палив нормованими показниками фракційного складу є температури перегонки 50 % ( $t_{50}$ ) та кінця кипіння (96 %).** Чим вищі ці температури, тим важчим за своїм складом є паливо. Вимоги дизелів до фракційного складу палива залежать від типу дизеля та способу сумішоутворення.

**5. Важливою експлуатаційною характеристикою дизельного палива є низькотемпературні властивості, які характеризуються наступними показниками якості:**

1) температурою застигання, від якої залежать прокачуваність палива по трубопроводним магістралям, легкість проведення зливно-наливних операцій;

2) граничною температурою фільтрації;

3) температурою каламутнення.

Температура застигання вуглеводневих компонентів палива підвищується із зростанням їх молярної маси, тому замерзання небезпечно для дизельного палива. Дизельне паливо повинно мати температуру застигання на  $10\text{-}15^{\circ}\text{C}$  нижче мінімально можливої

температури експлуатації. Для покращення низькотемпературних властивостей проводять часткову депарафінізацію дизельного палива. Але це призводить до видалення з нього високоцетанових вуглеводнів. Тому, поряд з частковою депарафінізацією використовують депресорні присадки, механізм дії яких ґрунтується та тому, що депресор абсорбується на кристалах парафіну та запобігає їх подальшому збільшенню та зрощуванню.

**6. Гранична температура фільтруємости палива** – це температура, за якої паливо після охолодження ще здатне проходити крізь фільтр із встановленою швидкістю.

**7. Температурою каламутнення називають температуру**, за якої дизельне паливо у пробірці під час охолодження досягає такого стану, що не змінює стан меніску протягом однієї хвилини при нахилі пробірки на 45... °.

**8. В'язкість дизельного палива характеризує** процеси випаровування та сумішоутворення у дизелі. Для більшості палив, які призначені для високооберткових двигунів, значення в'язкості знаходиться у межах 3-6 мм<sup>2</sup>/с. Наявність сульфуру в дизельному паливі є негативним чинником.

**9. Мастильні властивості дизельного палива** залежать не лише від в'язкості та вмісту присадок, а й від наявності у ньому абразивних частинок, які попадають разом з механічними домішками. Надійність та ефективність роботи паливної апаратури визначається ступенем чистоти дизельного палива, який оцінюється спеціальним показником – «коефіцієнтом фільтрації». Згідно специфікаціям на дизельне паливо коефіцієнт фільтрації (КФ) не повинен перевищувати 3,0. Як фізична величина КФ є відношення тривалості фільтрації десятої порції проби палива до першої за атмосферного тиску. На фільтруємість палив негативно впливає наявність води, механічних домішок, смол та мил нафтових кислот. Присутність води у паливі може стати причиною наступних неполадок:

- 1) відмова помпи високого тиску (НВТ);
- 2) руйнування поверхонь НВТ, що труться внаслідок корозії;

- 3) порушення нормальної роботи форсунок;
- 4) прогар днища поршня;
- 5) розрідження оливи;
- 6) збільшення зносу поршневої групи;
- 7) збільшення димности відпрацьованих газів.

Враховуючи великий вплив вищенаведених чинників, показники КФ, вмісту води та механічних домішок суворо нормуються та контролюються. Крім того, для забезпечення необхідного ступеня чистоти дизельних палив розроблена низка заходів конструктивного характеру.

**10. Надійність роботи дизельного двигуна**, його економічність та екологічність додатково оцінюються антинагарними властивостями. Інтенсивність відкладень нагарів залежить від відношення первневого складу молекул сполук палива, зокрема відношення «карбон-окисген» С:О. Чим менше це відношення, тим більше нагару відкладається на деталях двигуна. Пояснюється цей зв'язок більш високою адсорбцією на металах вуглеводистих окиснених сполук. Існує залежність хімічного та фракційного складу палива і його здатності до нагароутворення. Чим вище густина палива і чим більший вміст у паливі гетероорганічних сполук, фактичних смол та ароматичних вуглеводнів та менше значення відношення С:О, тим вище нагароутворення. Дослідження первневого складу нагару форсунок свідчить про те, що вони є сполуками, які складаються із конденсованих ароматичних кілець.

**11. Сучасний етап розвитку галузі** позначений посиленням технологічного чинника у підвищенні якісних характеристик палива, у тому числі за рахунок процесів: а) легування присадками різної функціональної напрямленості; б) створення композиційних палив методами компаундування базового мінерального палива (МінДП) із спеціальними компонентами різних за будовою і функціональними властивостями, в першу чергу: похідними від біосировини – олій, біоспиртів, біо-естерів тощо.

12. Дизельне паливо повинно відповідати цілій низці технічних вимог. У табл. 1.24 наведені данні, які відображають три рівня світового ринку з мінімальними (I), середніми (II) та високими вимогами до експлуатаційних характеристик дизельного палива, а у табл. 1.25 – норми технічних умов на дизельне паливо відповідно до вимог ДСТУ 3868.

Таблиця 1.24

Функціональні властивості і експлуатаційні показники дизельного палива, рекомендованого світовою паливною хартією

Показник	Категорія якості		
	I	II	III
Цетанове число, не менше	48	53	55
Цетановий індекс, не менше	45	50	52
Густина за 15 °С, кг/м <sup>3</sup> , не більше	820-860	820-850	820-840
Кінематична в'язкість за 40 °С, м <sup>2</sup> /с	2-4,5	2-4	2-4
Масова частка сульфуру, %, не більше	0,5	0,03	0,003
Масова частка ароматичних вуглеводнів, %, не більше	-	25	15
Масова частка поліароматичних вуглеводнів, %, не більше	-	5	2,0
Фракційний склад: - 90 % переганяється за $t$ °С, не вище; - 95 % переганяється за $t$ °С, не вище; - кінець кипіння, °С, не вище	-  370 -	340  355 365	320  340 350
Температура спалаху, °С, не нижче	55	55	55
Коксуємість, % мас., не більше	0,30	0,30	0,20
Гранична температура фільтруємості, °С	*	*	*
Температура втрати текучості, °С	*	*	*
Температура каламутнення, °С	*	*	*
Вміст води, мг/кг	500	200	200

## Продовження табл. 1.24

Окиснювальна стабільність, г/м <sup>3</sup> , не більше	25	25	25
Об'єм спінювання, мл	-	-	100
Час руйнування піни, с	-	-	15
Масова частка естерів ВЖК рослинних олій, не більше	-	5,0	Відст.
Кислотність, мг КОН/г, не більше	-	0,08	0,08
Корозійність	**	**	**
Дослідження на мідній пластинці, бал.	1	1	1
Зольність, %, не більше	0,01	0,01	0,01
Вміст механічних домішок, мг/л, не більше	-	24	24
Чистота форсунки, % зниження потоку повітря, не більше	-	85	85
Мастильна здатність, діаметер плями зносу, мкм	400	400	400
*Дорівнює або нижче самої низької очікуваної температури навколишнього середовища.			
** Легке іржавіння.			

Таблиця 1.25

## Технічні вимоги на дизельне паливо, яке виготовляється в Україні

Показник	Значення для марок	
	Л (літнє)	З (зимове)
Цетанове число, не менше	45	45
Фракційний склад 50 %, переганяється при $t, ^\circ\text{C}$ , не вище	280	280
96 % переганяється при $t, ^\circ\text{C}$ , не вище	370	370
Кінематична в'язкість за $20 ^\circ\text{C}$ , мм <sup>2</sup> /с	3,0-6,0	1,8-6,0
Температура застигання, $^\circ\text{C}$ , не вище	- 10	- 25
Температура спалаху у закритому тиглі, $^\circ\text{C}$ , (не нижче):		
- для тепловозних і суднових дизелів та газових турбін;	62	40
- для дизелів загального призначення	40	35



Продовження табл. 1.25

Масова частка сульфуру, %, (не більше):		
виду I	0,05	0,05
виду II	0,10	0,10
виду III	0,20	0,20
виду IV	0,50	0,50
Масова частка меркаптанового сульфуру, не більше	0,01	0,01
Вміст сірководню	Відсут.	Відсут.
Дослідження на мідній пластинці	Витримує	Витримує
Концентрація фактичних смол, мг на 100 см <sup>3</sup> палива, не більше	40	30
Кислотність, мг КОН на 100 см <sup>3</sup> палива, не більше	5	5
Йодне число, г йоду на 100 г палива, не більше	6	6
Зольність, %, не більше	0,01	0,01
Коксуємість 10 %-го залишку, %, не більше	0,30	0,30
Коефіцієнт фільтруємості, не більше	3	3
Вміст механічних домішок	Відсут.	Відсут.
Вміст води	Відсут.	Відсут.
Густина за 20 °С, кг/м <sup>3</sup> , не більше	860	840
Гранична температура фільтруємості, °С, не більше	- 5	- 15

**13. Не зважаючи на обмежений перелік** показників, можна зробити висновок стосовно того, що ЦІ та ЦЧ по різному впливають на експлуатаційні характеристики авт. Для запобігання передозування добавок, які підвищують ЦЧ, необхідно підтримувати мінімальну різницю між ЦІ та ЦЧ. При збільшенні ЦЧ з 50 до 58 викид вуглеводнів та СО знижується на 26 %, поряд зі зниженням викиду NO<sub>x</sub>. Збільшення ЦЧ призводить також до суттєвого зниження рівня шуму двигуна.

**14. На різних технологічних уставах європейських країн одержують відмінні за якісними характеристиками сорти дизельного палива (табл. 1.26). Для виготовлення дизельного палива покращеної якості найбільший інтерес представляють гідрокрекінг, віскрекінг та уповільнене коксування.**

Таблиця 1.26

Результати аналізу різних видів дизельного палива,  
що одержані на окремих уставах

Показник	Устава*					
	SRD	LCO	НСК	VB	D.СОК	F.СОК
Густина за 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	845	942	820	860	857	936
Вміст сульфуру, %	1,2	2,76	0,006	2,7	0,45	3,8
Вміст нітрогену, %	0,03	0,063	0,001	0,06	0,04	0,1
Цетанове число	55	21	54	40	40	27
Парафіни, %	34	14	40	22	30	4
Вміст ароматичних вуглеводнів, % об.	25	77	5	40	35	65
ASTM dist. D 86,50 %	293	276	302	280	256	308
ASTM dist. D 86,95 %	353	347	360	345	338	360
* SRD – прямогонний дистилат; LCO – світлі нафтопродукти каталітичного крекінгу; НСК – гідрокрекінг; VB – віскрекінг; D.СОК – уповільнене коксування; F.СОК – флексікокінг.						

## **1.7. Вуглеводневі гази: класифікація, характеристики, процеси підготовки**

### **1.7.1. Загальні відомости про гази**

*Залежно від походження вуглеводневі гази поділяють на три типи: природні, супутні та нафтопереробні.*

*1. Природні гази добувають із самостійних газових родовищ. Основним компонентом цих газів є метан (в межах 93,0-98,8 % мас.). Перед подаванням цих газів у магістральні газопроводи вони*

підготовлюються на газопереробних заводах (ГПЗ) та транспортуються за допомогою компресорних станцій.

2. *Супутні нафтові гази* добуваються разом з нафтою. Ці гази розчинені у нафті і виділяються з неї при виході на поверхню. Вміст етану та більш «важких» компонентів у ньому набагато вищий і може сягати у сумі 50 % мас.

3. *Нафтопереробні гази* утворюються у перебігу процесів переробки нафти на нафтопереробних заводах (НПЗ), зокрема: термічних, термokatалітичних та гідрогенізаційних. Склад газів різних процесів нафтопереробки різко відрізняється один від одного і визначає напрям його практичного використання.

4. *Газ, що постачається для комунально-побутового споживання повинен відповідати вимогам ДСТУ 5542. Якісними показниками газу є:* паливні характеристики, які оцінюються низкою показників, зокрема: теплом згоряння та значенням числа Воббе – взаємозамінністю газу за його паливними показниками; відсутністю рідкої фази, води та механічних домішок; обмеженістю вмісту групи важких вуглеводнів та сполук сульфуру.

5. *Сьогодні структура споживання природнього газу в Україні така:* комунальний сектор –  $\approx 45,5$  %; виробництво електроенергії –  $\approx 19,2$  %; решта – хімічне перероблення на важливі проміжні продукти хімічної промисловости, зокрема на виробництво: ацетилену ( $\text{CH}\equiv\text{CH}$ , електрокрекінг та термоокисний крекінг  $\text{CH}_4$ ) і водню, а також синтез-газу ( $\text{CO} + 3 \text{H}_2$ ), крім того з нього одержують метанол ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), формальдегід ( $\text{CHO}$ ) тощо.

6. *Із супутніх та нафтопереробних газів одержують такі сировинні вуглеводні як етан, пропан, n-бутан, ізо-бутан, n-пентан та ізо-пентан. Найважливішою сировиною для промислового органічного і нафтохімічного синтезу є етан, який переробляють на етилен, а далі – на пластмаси, оксид етилену і епоксидні смоли, поверхнево-активні речовини (ПАР), а також на вінілхлорид, а з нього - полівінілхлорид, ацетальдегід і оцтову кислоту, етиловий спирт та багато інших продуктів. Пропан у чистому вигляді або в*

суміші з бутаном використовують як побутове та моторне палива, а також як сировину для органічного синтезу: виробництво пропанолу, поліпропілену, фенолу і ацетону тощо. Бутани і пентани використовують для виробництва синтетичного каучуку, відповідних спиртів, мономерів тощо.

### **1.7.2. Підготовка газів до використання**

*1. Очищення газів від механічних домішок здійснюється за допомогою механічних пристроїв, які діють методами сухого та мокрого газоочищення.*

*Для сухого очищення використовують сухі пилоуловлювачі типу циклонів, осаджувальних апаратів та електрофільтрів.*

*Мокре газоочищення ґрунтується на тісному контакті потоку запиленого газу з рідиною, як правило, з мінеральною оливою. При цьому частинки пилу утримуються рідиною у таких апаратах, як скрубери, мокрі циклони, обертові промивні устави тощо. Швидкість газу в них підтримують у межах 0,25-0,35 м/с і олива інтенсивно переміщується з газом з утворенням певного об'єму піни (апарати називають пінними) і уловлюванням 98-99 % пилу.*

*2. Видобуті із надр гази є мокрими, тобто насиченими водяною парою, вміст якої залежить від тиску, температури та хімічного складу газу. Саме тому обов'язковою процедурою підготовки газів є їх осушування. Розрізняють абсолютну та відносну вологість газу.*

*Абсолютна вологість (вологовміст) газу – це маса водяної пари в одиниці об'єму або маси ( $\text{г/см}^3$  або  $\text{г/кг}$  газу).*

*Відносна вологість газу – це відношення маси водяної пари, що міститься в газовій суміші, до максимальної маси водяної пари, що могла б міститися у цьому об'ємі газу за умов насичення (у відсотках або частках одиниці). Температуру, за якої водяна пара, що міститься в газі, конденсується, називається точкою роси газу за даної його вологости і за певного тиску.*

*3. Водяна пара за певних умов може конденсуватися у технологічних системах і утворювати небезпечні для транспортних комунікацій гідрати – квазітверді сполуки газів з водою. Крім того, за*

наявності в газі парів води і кислотних сполук сульфуру ( $H_2S$ ,  $SO_2$  тощо) створюються умови для корозії металів, а отже і для самочинного пошкодження обладнання, трубопроводів та апаратури ГПЗ та інших об'єктів.

4. Основними чинниками, що впливають на умови утворення та існування гідратів є: склад газу, фазовий стан, наявність води, температура і тиск. Кристали гідратів зароджуються на поверхні поділу фаз системи газ-вода. Процес утворення газо-гідратів відбувається екзотермічно, а їх розкладання – з поглинанням енергії у формі тепла.

Для запобігання гідратоутворенню широко застосовують інгібування – введення до газового потоку спеціальних речовин – інгібіторів, які знижують температуру гідратування (метанол, гліколі тощо). Крім того, важливим є осушування (дегідратація) газу. Інгібітори (зокрема метанол) призводить до досить значної депресії температури гідратоутворення, особливо під час дроселювання й охолодження газу з метою виділення з нього важливих вуглеводнів і водяної пари.

5. Найпоширенішими методами осушування газу є:

- 1) абсорбція вологи гігроскопічними рідинами;
- 2) адсорбція вологи активними твердофазними сорбентами (осушувачами);
- 3) конденсація вологи внаслідок стискання і (або) охолодження газу.

6. Як абсорбенти використовують концентровані водні розчини моно-, ді- та три-етиленгліколів. Осушування газу цими абсорбентами ґрунтується на різниці парціальних тисків водяної пари в газі й в абсорбенті. Осушування газу гліколями здійснюється зазвичай до точки роси не нижче за мінус 25-30 °С.

Якщо необхідне досягнення високої депресії точки роси за вологою (100-120 °С) із досягненням глибокого осушування газу до точки роси мінус 85-100 °С, зазвичай використовують адсорбційні методи вилучення вологи з природних і нафтових газів.

Осушування газів адсорбентами ґрунтується на здатності твердих тіл певної структури (з досить розвинутою пористою внутрішньою поверхнею) поглинати вологу з газу за порівняно низьких температур (адсорбція) і виділяти її за підвищених температур (десорбція). Поєднання цих двох процесів (адсорбції – десорбції) в одній установі дає змогу забезпечити безперервне вилучення вологи з газу за певних оптимізованих значень температури і тиску.

7. Серед низки допоміжних операцій підготовки газу передбачена операція фракціонування нестабільної бензини, яку одержують на відбензинувальній установі методом компресії, абсорбції, низькотемпературної ректифікації. Залежно від складу газу і кількості виділених з нього цільових компонентів склад нестабільної бензини коливається у широких межах, зокрема за вуглеводнями від етану до гептану включно.

Фракціонування газу на спеціальних газо-фракціонувальних установках (ГФУ) дає можливість використовувати виділені з нього технічно чисті індивідуальні вуглеводні, зокрема пропан, *ізо*-бутан, *ізо*-пентан, *н*-пентан, гексан та стабільну бензину. Як комунально-побутове паливо використовують також фракцію «пропан-бутан» у різних співвідношеннях компонентів.

Цільові компоненти не можуть бути чистими і містять низку вуглеводнів з близькими температурами кипіння. Такі суміші називають фракціями, наприклад, виділяють пропанову, пропан-бутанову, бутан-*ізо*-бутанову тощо. Розділення газу на фракції досягається у перебігу такого процесу, як ректифікація, який реалізують у спеціальній апаратурі – певної висоти ректифікаційних колонах. В одній колоні рідку вуглеводневу суміш (нестабільну бензину) можна розділити на дві фракції. Для розділення газу на три фракції потрібна двоколонна устава: у першій виділяють одну фракцію, а в другій – ще дві. Отже, для розділення газової суміші на «*n*» фракцій потрібно (*n*-1) ректифікаційних колон.

Основними параметрами, які визначають ефективну ректифікацію є тиск (від глибокого вакууму, до критичного), температури основних зон колон (низу, верху та зони введення сировини), кратність «зрошення» або флегмове число.

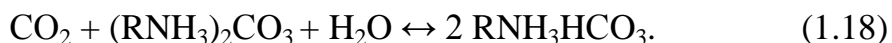
### 1.7.3. Очищення газу від шкідливих компонентів

1. Для очищення природних і нафтових газів від високотоксичних, а отже і шкідливих сполук, як сірководень ( $\text{H}_2\text{S}$ ), діоксид вуглецю ( $\text{CO}_2$ ), сірко- та киснево-місних органічних сполук використовують переважно адсорбційні процеси, які, залежно від особливостей взаємодії цих сполук з відповідними реагентами (абсорбентами), можна умовно об'єднати у такі групи:

- 1) хемосорбційні процеси;
- 2) метод фізичної абсорбції;
- 3) очищення сумішами водного алканол-амінового розчину з органічними розчинниками.

2. Хімосорбційні процеси очищення газу здійснюють водними розчинами алканол-амінів, наприклад, моно-етаноламіну (МЕА), діетанол-аміну (ДЕА), триетанол-аміну (ТЕА), дигліколаміну (ДГА), діізопропаноламіну (ДІПА), метил-діетаноламіну (МДЕА) тощо. Очищення базується на хімічних реакціях шкідливих компонентів з алканол-амінами, які є активною частиною абсорбенту.

Хімосорбційні процеси можна представити рівняннями реакцій на прикладі такого сорбента, як МЕА:



За низької температури реакції проходять зліва направо, за високої – навпаки. Прямі процеси ( $\rightarrow$ ) відображають зв'язування кислотних компонентів з основним абсорбентом. Процеси у зворотному напрямку відображають сутність регенерації абсорбенту і виділення поглинутих кислих газів.

**3. Процеси очищення газів методом фізичної абсорбції** шкідливих компонентів проводять такими органічними розчинниками як пропілен-карбонатом, диметилловим етером поліетиленгліколю, *N*-метил-піроліденом тощо. Такі органічні розчинники можна використовувати для комплексного очищення газів від низки кислотних сполук, зокрема  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $RSH$ ,  $COS$ ,  $CS_2$  за високого парціального тиску і за умов, коли ці абсорбенти, зазвичай не піняться і не кородують апаратуру та обладнання.

**4. Процеси очищення газів сумішами** водного алканоламінового розчину в комплексі з певними органічними розчинниками, наприклад, сульфоланом, метанолом тощо, ґрунтуються як на фізичній абсорбції шкідливих сполук органічними розчинниками, так і на хімічній взаємодії сполук з алканоламінами, що є активною реакційною частиною абсорбенту. Ці процеси поєднують у собі певні переваги хімічної і фізичної абсорбції.

**5. Ще одним процесом підготовки газу є його перероблення** методом низькотемпературної конденсації (НТК), який реалізується на спеціальних уставах (одно-, дво- чи три-ступеневих) з метою *вилучення з газу певних цільових компонентів*, наприклад, метану та етану, що досягається його охолодженням до заданого ступеня конденсації парової фази за визначеної температури охолодження.

**6. Вилучення з газу компонентних фракцій реалізується** в спеціальній високій колонці – деетанізаторі (одноступенева устава). Охолоджений газовий конденсат подають на регенерацію його холоду, а потім за температури 20-30 °С подають у середню частину деетанізатора, де газ розділяється на «верхній і нижній продукти». Верхній продукт – суміш метану (20-70 % об.), етану (30-75 % об.) і пропану (не більше 5 % об.) змішують із сухим газом верхньої частини сепаратора (з низу відводиться конденсат на охолодження) і подають у магістральний газопровід.

**7. Нижній продукт деетанізаторної колони** – широка фракція вуглеводнів (ШФВ), що є сумішшю пропану і більш важких вуглеводнів використовують для виробництва пропану, бутанів,



пентанів і газового бензини або побутового газу і газової бензини ( $C_{5+}$ вищі). Розділення ШФВ здійснюють на спеціальних газофракційних уставах (ГФУ), які є складовою газопереробних, нафтопереробних чи нафтохімічних виробництв.

**8. Крім того, на ГПЗ використовують технологічні схеми** перероблення газу абсорбцією. Абсорбцію і десорбцію реалізують в абсорбційних і ректифікаційних апаратах тарільчатого і насадкового типів: а) в абсорбері здійснюється процес поглинання з газу відповідних компонентів; б) виділення їх у десорбері – ректифікаційній колоні. Вилучені в цій колоні з насиченого абсорбенту вуглеводні, відводять із верху колони і направляють споживачам (або на іншу уставу), а регенований абсорбент відводять з нижньої її частини і подають в абсорбер для повторного використання. На ГПЗ як абсорбент застосовують бензинові або газові фракції, або їх суміш.

**9. Технологічна схема абсорбційного перероблення газу** складається з декількох модулів, зокрема: 1) *модуль абсорбції, де з газу вилучають етан, пропан тощо;* 2) *модуль деметанізації або деетанізації насиченого абсорбенту;* 3) *модуль десорбції, де з деметанізованого або деетанізованого насиченого абсорбенту вилучають суміші цільових компонентів, наприклад,  $C_{2+}$ вищі,  $C_{3+}$ вищі, і відновлюють поглинальну здатність абсорбенту.*

Така абсорбційна технологія з водним (чи повітряним) охолодженням технологічних потоків дозволяє забезпечити: а) виробництво зріджених газів; б) створити нормальні умови для транспортування відбензиненого газу газопроводом; в) одержання окремих фракцій, наприклад, пропану з вилученням 40-50 %, бутанів з вилученням 85-90 %, газової бензини (95-100 %).

**10. Показники якості газу визначаються вимогами певних споживачів, наприклад,**

а) *гази горючі природні* для промислового і комунально-побутового призначення (технічні умови за ГОСТ 5542-87);

б) *гази вуглеводневі скраплені* для автомобільного транспорту (технічні умови за ГОСТ 27578-87);

в) *газ природний*, визначення властивостей; теплоти згоряння і числа Воббе за ГОСТ ISO 15971-2012.

*Природний газ*, що постачається для комунально-побутових потреб складається в основному з метану ( $\approx 90\%$ ) та його близьких гомологів: етану – до 4,5 %, пропану до 1 % тощо. Технічні вимоги і норми щодо природних газів для промислового (як сировини) використання та як палива для промислового і комунально-побутового використання представлені в табл. 1.27. Оцінка якості газів залежить від галузі використання: а) у промисловій енергетиці якість оцінюють за теплом згоряння; б) у хімічній промисловості – за хімічним складом і, насамперед, за допустимим вмістом загальної сірки (не більше  $0,005 \text{ г/м}^3$ ), важких вуглеводнів і баластних домішок ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  тощо).

Таблиця 1.27

Технічні вимоги до фізико-хімічних показників природних газів промислового і комунально-побутового використання

Показник	Норма
Тепло згоряння, МДж/м <sup>3</sup> (ккал/м <sup>3</sup> )	31,84 (7600)
Значення числа Воббе (вищого), МДж/м <sup>3</sup> (ккал/м <sup>3</sup> )	41,2-54,5 (9850-13000)
Допустиме відхилення числа Воббе від номінального, %, не більше	$\pm 5$
Масова концентрація $\text{H}_2\text{S}$ , г/м <sup>3</sup> , не більше	0,02
Масова частка меркаптанової сірки, г/м <sup>3</sup> , не більше	0,036
Об'ємна частка кисню, %, не більше	1,0
Маса механічних домішок в 1 м <sup>3</sup> , г, не більше	0,001
Інтенсивність запаху газу за об. частки 1 % у повітрі, бали, не менше	3
Межі займання газу, %: нижня, не нижче	4,0
верхня – не вище	15
Температура самозаймання, °С, не вище	450

## **1.8. Газувате моторне паливо**

### **1.8.1. Способи використання газуватих моторних палив**

**1. У міру загострення всеохоплюючої світової кризи** (ресурсної, енергетичної і екологічної) все більш актуальним стає пошук альтернативних джерел палива взагалі і зокрема палива для все зростаючої кількісно різноманітної автотранспортної і агропромислової техніки.

Серед запропонованих порівняно недавно інноваційних джерел моторних палив особливе місце за своєю техніко-економічною доцільністю займає використання газуватого палива. Число транспортних засобів, що використовують зокрема природний газ чи пропан-бутановий газ за допомогою встановленої на них спеціальної газобалонної апаратури, настільки швидко зростає, що розробляється проект так званого «блакитного коридору» із низки заправокних станцій, оснащених автомобільними газонаповнювальними компресорами станціями (АГНКС) і розміщених паралельно магістральним газотрубопроводам через кожні 50-70 км. Серед переваг такого палива відмічають: а) нижчу вартість у розрахунку його витрат на 100 км; б) нижчу у 3-5 разів токсичність викидів «газобалонних» авт у порівнянні з бензиновими; в) можливість легкого переключення системи постачання двигуна тим чи іншим видом палива (із газового балона чи із бензобака).

#### **2. Використовують газувате паливо двох видів:**

**2.1. Вуглеводневе (традиційне паливо із значним досвідом виробництва,** постачання і використання на автотранспорті), яке в свою чергу ділять на два типи за своїм походженням: а) газ нафтового походження, так званий зріджений (скраплений) нафтовий газ (ЗНГ); б) стиснутий природний газ (СПГ).

**2.2. ЗНГ – це суміш в основному двох вуглеводнів – пропану  $C_3H_8$  і бутану  $C_4H_{10}$ ,** яка є побіжним продуктом переробки нафти і поставляється споживачам у балонах у зрідженому стані. Такий стан досягається за умов тиску його насиченої пари, що залежить від температури (за умови 0 °С – 3-7 атм, а за 45 °С –  $\approx$  16 атм). Причому,

балони повинні заповнюватися на 80-85 % об'єму і ступінь заповнення регулюється автоматично.

**3. СПГ** – це практично чистий метан ( $\text{CH}_4$ ), стиснутий компресором. Він транспортується магістральними газопроводами за умов 50-70 атм тиску та широко використовується за такими напрямками: а) як паливо в галузі тепло- і електроенергетики, на промислових підприємствах та для комунальних потреб; б) як сировина для хімічної промисловості (одержання водню, синтез-газу, амоніаку, спиртів, гідридів металів та відновників тощо); в) як моторне паливо, яке заправляється в газобалонну апаратуру авт під тиском до 200 атм за допомогою АГНКС.

Таблиця 1.28

Фізико-хімічні показники моторного зрідженого (скрапленого) газуватого палива

Показник	Норма	
	ПА	ПБА
Масова частка компонентів, %:		
– сума метану, етану	Не норм.	Не норм.
– пропану	$90 \pm 10$	$50 \pm 10$
– сума вуглеводнів від $\text{C}_4$ і вище	Не норм.	Не норм.
– сума ненасичених вуглеводнів, не більше	6	6
Об'ємна частка рідкого залишку за $40\text{ }^\circ\text{C}$ , %, не більше	Не норм.	Не норм.
Тиск насиченої пари, МПа, за температури:		
+ $45\text{ }^\circ\text{C}$ , не більше	-	1,6
- $20\text{ }^\circ\text{C}$ , не менше	-	0,07
- $35\text{ }^\circ\text{C}$ , не менше	0,07	-
Масова частка сульфуру та сірчистих сполук, %, не більше,	0,01	0,01
у тому числі сірководню, не більше	0,003	0,003
Вміст вільної води та лугів	Відсут.	Відсут.