

1918

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL  
TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**The Study of the Changes of  
Diesel Fuel Properties at its  
Long Term Storage**

RAUL JÄRVISTE

TALLINN 2008

THESIS ON CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING G19

**The Study of the Changes of  
Diesel Fuel Properties at its  
Long Term Storage**

RAUL JÄRVISTE

**TUT**  
PRESS

TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY  
Faculty of Chemical and Material Technology

Dissertation was accepted for the defence of the degree of Doctor of Philosophy in Engineering on May 3, 2008

**Supervisor:** D.Tech Rein Muoni, Department of Oil Shale Research, Tallinn University of Technology

**Opponents:** D.Tech Juhani Kalervo Laurikko, Helsinki University of Technology  
D.Tech Rein Munter, Tallinn University of Technology

*Defence of the thesis:* 12.06.2008

*Declaration:*

Hereby I declare that this doctoral thesis, my original investigation and achievement, submitted for the doctoral degree at Tallinn University of Technology has not been submitted for any academic degree.

*Signature of the candidate:*

Raul Järviste  
19.05.2008

Copyright: Raul Järviste, 2008  
ISSN 1406-4774  
ISBN 978-9985-59-806-1

KEEMIA JA KEEMIASTEHNIKA G19

**Diislikütuste omaduste muutumise  
uurimine nende pikaajalisel hoiustamisel**

RAUL JÄRVISTE

## **Conclusions**

Comparing data about material impact on oxidation kinetics of standard diesel fuel and accumulation of oxidation products, it was established that materials differ in their action: iron is more active and increases formation of oxidation products, while in an aluminium container in the presence of aluminium catalyst oxidation products are being formed at a slower rate.

Dissolved oxygen oxidizes fuel and as a result alcohols, carbonyl compounds and acids are formed. Structure of formed esters is proved by IR spectrometry that shows absorption bands, which are characteristic of esters.

Practically entire correlation exists between oxygen absorption character and changes in fuel optical density. The result of the study show that stored in a steel container and subjected to iron catalytic action diesel fuel is oxidized to a greater extent than stored in an aluminium container under aluminium catalytic influence. Standard diesel fuel, which was stored in a closed plastic container in the open air for the same time as the other samples, has been also oxidized though metal initiator is absent in that case. It was established that oxidation of diesel fuel in a plastic container proceeds more intensively than in a steel container and it is caused by light. Construction materials in relation to their activity in diesel fuel oxidation under natural storage conditions may be ranked as follows: plastic>steel>aluminium.

Study result show that shale oil additive SO-2E used in fuel in the amount of 0,01 mass % stabilizes and improves characteristics of standard diesel oil stored in containers of different materials. It is very important because diesel fuel combustion tests in a one-cylinder engine show the presence of unstable components in fuel due to oxidation products.

The tests have proved that shale oil additive SO-2E in standard diesel fuel makes possible reduction in exhaust gases toxicity by 19 – 34 % and rise in fuel combustion effectiveness by 1,1 – 5,9 %.

In the case of diesel fuel stored in a steel container use of shale oil additive SO-2E resulted in the rise in fuel combustion effectiveness by 3,9 % and reduction in exhaust gases toxicity by 30 %. In the case of diesel fuel stored in a plastic container the corresponding figures are 3,7 % and 18,5 %. Due to addition of SO-2E to diesel fuel stored in an aluminium container combustion effectiveness was improved by 1,1 % and exhaust gases toxicity was less by 34 %.

From the abovementioned follows that shale oil additive SO-2E should be considered as a stabilization additive, and it is possible to use it as an antioxidant and an exhaust gasses toxicity reducer.

## Resume

### Main subject matter

**In the first chapter** is given a survey of existing methods of diesel fuel production from oil. Oxidation characteristic of three main hydrocarbon group components of diesel fuel, that is alkane (paraffin), alicyclic (naphtene) and alkyl aromatic, is described. Straight chain paraffins are stable in relation to oxidation reactions. Branched chain paraffins are more capable of taking part in oxidation reactions at moderate temperatures, but with rising temperature the difference between straight and branched paraffins diminishes and at high temperatures branched paraffins become more stable. Stability of naphtenes in relation to oxidation reactions is intermediate between straight and branched paraffins of the same molecular mass at moderate temperatures. Unsaturated hydrocarbons are easily oxidized and take part in addition (polymerisation) and condensation reactions. Low stability of unsaturated hydrocarbons is the course of resin formation in stored fuel. Aromatic hydrocarbons are thermally stable and oxidized with difficulty.

Studies on different construction material impact on oxidation stability of stored diesel fuel are reviewed. Iron and aluminium are catalytically active in oxidation of diesel fuel by oxygen dissolved in fuel.

Under the influence of these metals free radicals are formed from peroxide groups, and iron and aluminium accelerate peroxide decomposition. Photochemical reactions proceed in diesel fuel during prolonged storage on exposure to light thus worsening fuel quality.

**In the second chapter** theoretical mechanism of oxidation reactions in diesel fuel under the influence of metals and light is described. Also are given possible reactions between hydrocarbons of diesel fuel and shale oil additive SO-2E based on chemical composition of the additive, which contains sterically hindered phenols and sulphur compounds. Kinetic parameters of oxidation processes in stored diesel fuel are defined.

Oxidation processes in diesel fuel stored in aluminium, steel and plastic containers keep their chain mechanism. Their kinetics is described by parabolic relationship:

$$\Delta [O_2]^{1/2} = bt$$

This equation makes possible determination of autooxidation parameter (b) in oxidation kinetic mode. If oxidation conditions are identical then changes in autooxidation parameter (b) serve as a measure of oxidizability of diesel fuel stored in aluminium, steel and plastic containers.

Found out regularities prove that additive SO-2E is consumed only in reactions with free radicals that originate from catalytic and non-catalytic decomposition of hydroperoxides. Additives of that type react with radicals and decompose

peroxides into molecular products due to the presence of sulphur atom. Additive SO-2E is potentially capable of metal surface deactivation and therefore significantly hinders oxidation processes.

**In the third chapter** testing methods are given. Physical and chemical properties of diesel fuel were determined in accordance with European Standard EN 590. Samples of diesel fuel stored in containers of different materials for two years were analysed for density, kinematic viscosity, Engler distillation, cetane index, flash point, ash and acid number. Sulphur was determined using the fluorescence method.

IP spectrometry was used to determine oxidation products and hydrocarbon group composition of diesel fuel.

Comparison between oxidation characteristics of diesel fuel taken from different containers was accomplished by further oxidation under laboratory conditions. The impact of oxidation parameters on test result was taken into consideration.

Airflow rate, amount of oxidized fuel, oxidation temperature and duration – all these parameters were kept constant in all tests. Tests were also conducted in the presence of SO-2E additive. Oxidized samples were studied by IP spectrometry. Evaluation of stored standard diesel fuel stability in thermal oxidation conditions was carried out by comparison between IP spectra before and after oxidation.

Oxidation reaction progress in diesel fuel was monitored by measurements of optical density in the ultraviolet region by UV spectrophotometer.

Shale oil additive SO-2E hydrocarbon group composition was determined by IR spectroscopic method and its element composition by CHNS-analyzer.

The effect of shale oil additive SO-2E presence in diesel fuel stored in aluminium, steel and plastic containers for two years was tested in one-cylinder diesel engine RICARDO HYDRA. At first was tested diesel fuel without the additive and then with SO-2E in a concentration of 0,01 %. In both cases exhaust gases composition was determined using gas analyzer QUINTOX KM 9106.

**In the fourth chapter** study result are presented.

Stored in aluminium and steel containers indoors and outdoors diesel fuel IP spectra do not differ from those of initial standard diesel fuel in all spectra regions. Only after oxidation under laboratory conditions appear absorption bands in the 1720 – 1740  $\text{cm}^{-1}$  region and thus is given evidence of the presence of oxidation products: carboxyl acids and ketones (Fig 3).

Detailed analysis of IP spectra of diesel fuel stored in the plastic container outdoors and those that were artificially oxidized in the laboratory show that they are in close agreement. Wide band in the 1670 – 1740  $\text{cm}^{-1}$  region indicate considerable content of oxygen structures, which belong to carboxyl acids, ketones and esters (absorption at 1690  $\text{cm}^{-1}$ ). The same C=O groups are conjugated with aromatic ring and absorb light in the 1680– 1700  $\text{cm}^{-1}$  region.

From the IP spectra follows that olefine groups –C=C- (1635  $\text{cm}^{-1}$  region) have taken part in the oxidation processes and their content has decreased considerably (Fig 13).

In the IP spectra of diesel fuel stored in the aluminium container absorption bands with peaks in the 1720 – 1750  $\text{cm}^{-1}$  region do not appear and that may be viewed

as an indication of the existence of the induction period and of high stability of that diesel fuel sample (Fig 9).

Laboratory oxidation tests of standard diesel fuel stored in aluminium, steel and plastic containers provide further information about oxidation kinetics. The obtained data show that oxidation of samples from abovementioned containers proceeds differently during the same period of time.

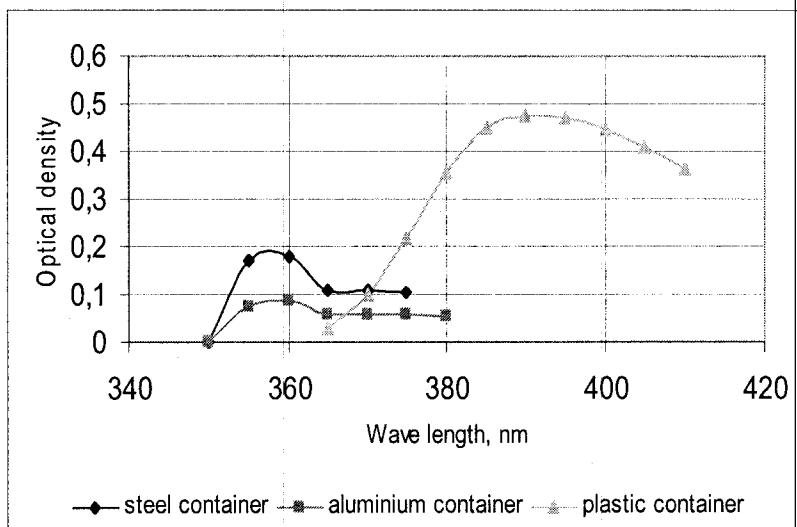


Fig 32. Absorption spectra of standard diesel fuel stored in aluminium, steel and plastic containers after 3 h oxidation.

Prolonged oxidation at 100 °C of diesel fuel stored in a plastic container has caused differences between ultraviolet spectra of initial and oxidized samples. Absorption peaks of the oxidized sample are shifted towards the long wave region by 30 nm as compared to the initial one. At that absorption maximums of oxidized diesel fuel are situated at  $\lambda = 390$  nm. It is known that introduction of substitute groups — OH, —O-CH<sub>3</sub> into condensed aromatic system results in absorption maximum red shift by 15 – 30 nm. Appearance of those type substitutes is quite possible during oxidation, and corresponding shift of the maximums is actually present in the spectra of diesel fuel stored outdoors in a plastic container.

Measurements of stored diesel fuel optical density in the course of oxidation show that oxidation rate depends on material of the container, where the sample was stored, and storage conditions (Fig 7, 12, 18).

Diesel fuel autooxidation activity was characterized by the kinetic parameter (b). This parameter was determined as the tangent of the angle between the experimental line and the x-axis using coordinates: optical density – oxidation time. It is possible to use optical density instead of direct measurements of oxygen consumption because of their linear dependence. Autooxidation activity parameter (b) does not stay constant but changes with the degree of oxidation.



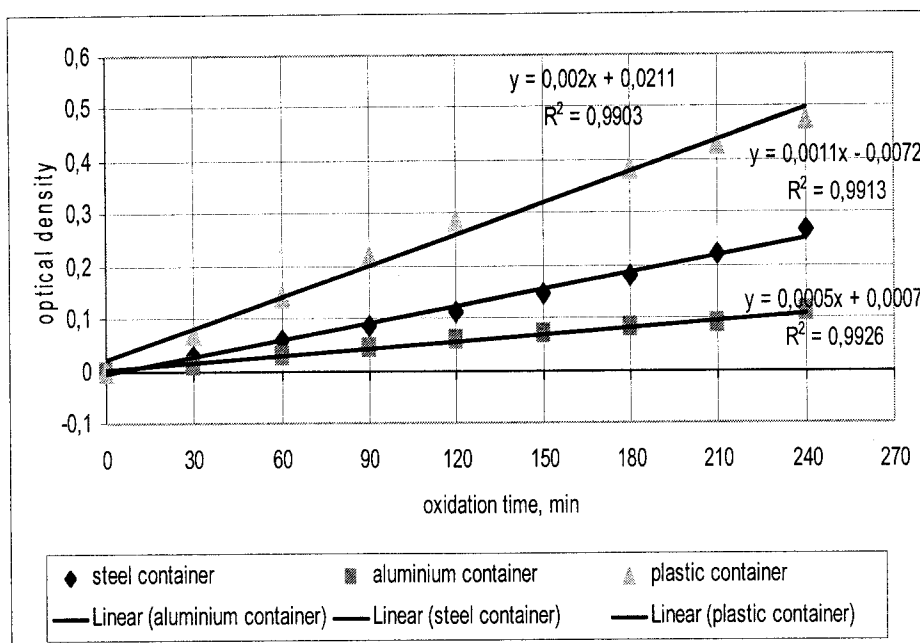


Fig 33. Oxidation kinetics of diesel fuel stored in aluminium, steel and plastic containers

To evaluate inhibition effect produced by shale oil SO-2E additive, the ratio of autooxidation activity parameter (b) in the presence of the additive and without it was used. Shale oil SO-2E additive was introduced into stored diesel fuel in a concentration of 0,01 % and then the fuel was oxidized under the same conditions as the blank sample.

Detailed analysis of all IP spectra regions proves that shale oil SO-2E additive effectively retards oxidation process after it is introduced into diesel fuel stored in aluminium, steel and plastic containers (Fig. 21 – 28).

To evaluate shale oil SO-2E additive performance properties, tests were carried out in a one-cylinder engine. Diesel fuel stored in aluminium, steel and plastic containers was combusted in the engine in the presence of the additive and without it. Fuel combustion effectiveness and exhaust gases toxicity index were determined using a gas analyser.

The test result have proved that use of shale oil additive SO-2E in a concentration of 0,01 mass % improves standard diesel fuel combustion effectiveness by 1,1 – 3,9 % and reduces exhaust gases toxicity by 19 – 34 % as well as fuel consumption by 1,1 – 2,0 %.

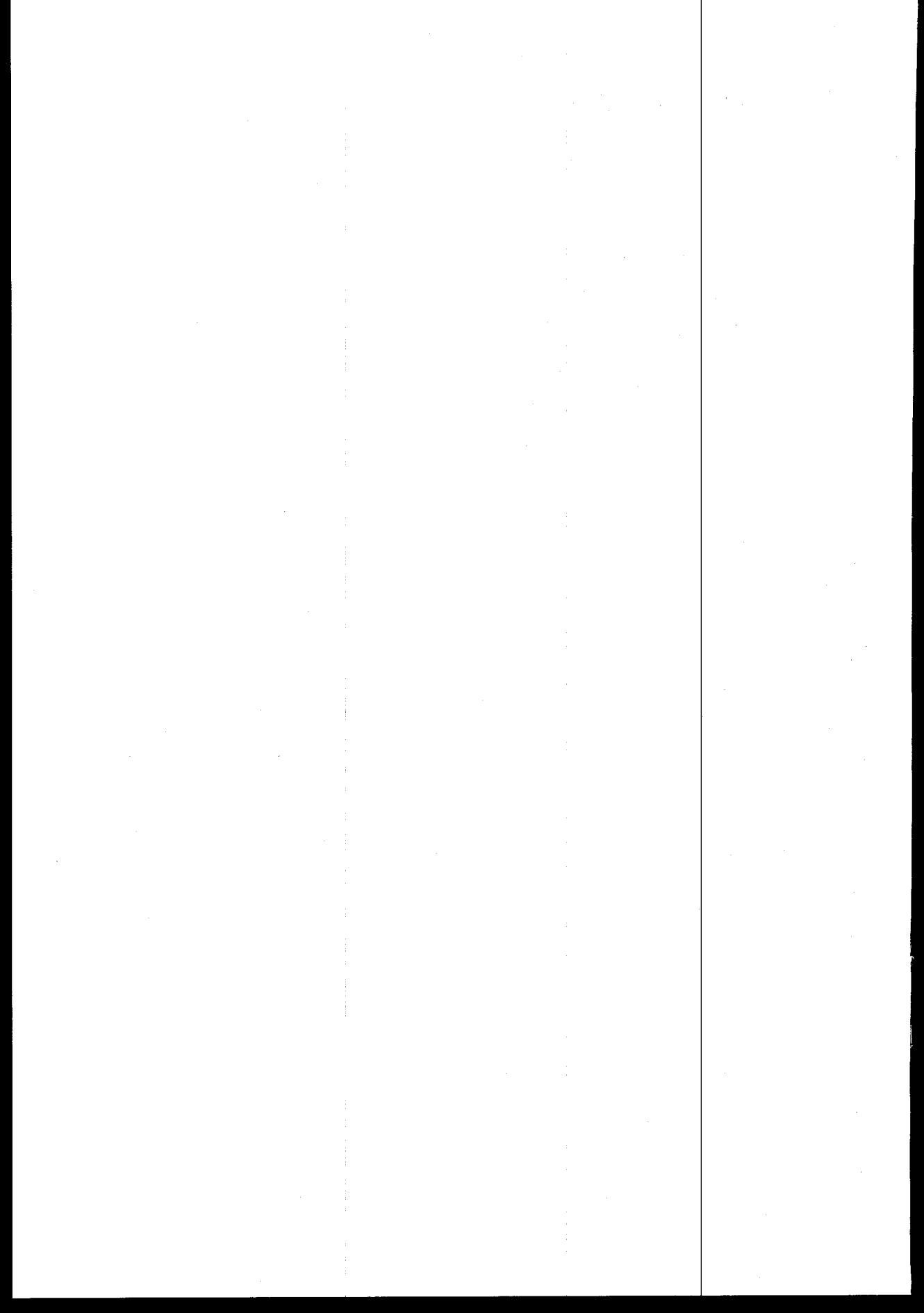
Introduction of shale oil additive SO-2E into diesel fuel stored in a steel container results in the rise of fuel combustion effectiveness by 3,9 %, reduction in exhaust gases toxicity by 30 % and diminished fuel consumption by 1,2 %.

Introduction of shale oil additive SO-2E into diesel fuel stored in a plastic container results in the rise of fuel combustion effectiveness by 3,7 %, reduction in exhaust gases toxicity by 18,5 % and diminished fuel consumption by 1,2 %.

Introduction of shale oil additive SO-2E into diesel fuel stored in an aluminium container results in the rise of fuel combustion effectiveness by 1,1 %, reduction in exhaust gases toxicity by 34 % and diminished fuel consumption by 1,2 %.

## SISUKORD

Lühikokkuvõte .....	13
Sissejuhatus.....	14
1. Probleemi püstitus ja ülesanded.....	18
1.1. Naftast diislikütuse saamise moodused.....	18
1.2. Süsivesinikrühmade hapendumisvõime .....	20
1.3. Diislikütuse püsivus säilitamisel alumiinium-, teras- ja plastmahuteis.23	
2. Diislikütuse säilitamise arvutus-teoreetiline analüüs.....	25
2.1. Üldpõhimõtted .....	25
2.2. Diislikütuse säilitamine terasmahutis.....	29
2.3. Diislikütuse säilitamine alumiiniummahutis.....	30
2.4. Diislikütuse säilitamine plastmahutis.....	32
2.5. Diislikütuse säilitamisaja pikendamine ja lisandi väljatootamine.....	36
2.6. Järeldused.....	41
3. Eksperimentaalsete uuringute meetodika .....	42
3.1. Üldsätted .....	42
3.2. Diislikütuste hapendamise uuringute kineetiline meetod.....	44
3.3. IP-spektromeetiline meetod diislikütuse hapendumise määramisel .....	45
3.4. Uuring põlevkivi antioksidandi mõjust diislikütuse stabiliseerimisele initsieeritud hapendamise tingimustes.....	46
4. Katseuuringute tulemused.....	47
4.1. Standardse diislikütuse IP-spektrid .....	47
4.2. Terasmahutist ladustamisel võetud diislikütuse hapendamine.....	48
4.3. Alumiiniummahutist ladustamisel võetud diislikütuse hapendamine....	52
4.4. Plastmahutist ladustamisel võetud diislikütuse hapendamine.....	55
4.5. Põlevkivilisandi SO-2E uurimine standardse diislikütuse stabiliseerimiseks initsieeritud hapendamise tingimustes .....	60
4.6. Mootori katsetused kütusega lisandita ja lisandiga SO-2E .....	67
4.7. Järeldused.....	70
5. Juurutamise majanduslik efekt.....	72
6. Kokkuvõte.....	73
7. Üldised järeldused.....	78
Kirjanduse loetelu .....	79



## Lühikokkuvõte

Käesolevas töös uuriti säilitamise tingimuste mõju alumiinium-, teras- ja plastmahutites pikka aega hoiustatud diislikütuse kvaliteedile.

Kasutati ekstrapoleerivat kineetilist diislikütuse oksüdeerimise mudelit ja tehti oksüdeerimisproduktide tekke uuring IP-spektromeetril.

Tuletati keemilise mudeli valem, mis kirjeldab alumiinium-, teras- ja plastmahutites hoiustatud diislikütuses toimuvaid kineetilisi seaduspärasusi. Diislikütuse oksüdeerumise kineetilise režiimi hindamise kriteeriumiks määrati autooksüdeerumise parameetrid (b), mis iseloomustavad diislikütuse oksüdeerumise suurust sõltuvalt säilitamise tingimustest:

- $b = 0,0005 \text{ mol}^{1/2} / \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}$  (alumiiniummahuti)
- $b = 0,0011 \text{ mol}^{1/2} / \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}$  (terasmahuti)
- $b = 0,002 \text{ mol}^{1/2} / \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}$  (plastmahuti)

Uuriti põlevkiviõlist valmistatud lisandi SO-2E (edaspidi põlevkivilisand) mõju kahe aasta vältel alumiinium-, teras- ja plastmahutites hoiustatud diislikütuse stabiliseerimisele.

Anti hinnang diislikütusele pärast põlevkivilisandi SO-2E lisamist ja mootoris katsetamist. Lisandi SO-2E toime tõstab kütuse põlemise efektiivsust 1,1–3,9% võrra. Peale kütuse põlemise efektiivsuse on hindamise näitajateks ka kütuse kulu muutus ja heitgaaside toksilisus. Põlevkivilisandi SO-2E juuresolekul erinevatest mahutites diislikütuses alanesid kütuse erikulu 1,1–2% võrra ja heitgaaside toksilisus 19–34% võrra.

Arvutati majanduslik efekt põlevkivilisandi SO-2E lisamisel pikaajaliseks säilimiseks ettenähtud diislikütusele.

## Sissejuhatus

Eesti Vabariigi kaitseväge taasloomise alguseks võib pidada 3. septembrit 1991, mil ENSV Ülemnõukogu võttis vastu otsuse üldisest kaitseväge teenistuse kohustusest. 31. oktoobril 1991. a algas kaitseväge loomine Peastaabi kui operatiivjuhtimise organi formeerimisest.

Eesti taasiseseisvumine ning sellega kaasnenud ideoloogilised ja majanduslikud protsessid on toonud kaasa olulisi muudatusi ka riigikaitse valdkonnas. Eestist on saanud Põhja-Atlandi Lepingu Organisatsiooni (NATO) liikmesriik ning sellega seoses on eelmise kümnendiga võrreldes muutunud julgeolekupoliitiline situatsioon. Olles seotud rahvusvaheliste organisatsioonidega, osalemisega välismissioonidel ning andes panuse maailma ühtsesse julgeolekupoliitikasse, on Eesti kaitseväge järjest rohkem seotud rahvusvahelistest kokkulepetest tulenevate õiguste ja kohustustega. See seab kõrged nõudmised nii kaitseväge teadustegevusele, väljaõppele kui ka varustuse ja varude hangetele ning säilitamisele.

Kaitseväge tsentraalsete varade/varude haldamist korraldab Kaitseväge Logistikakeskus koostöös kaitseringkondadega ning Kaitsejõudude Peastaabiga. Kaitseväge Logistikakeskus on kaitseväge juhataja vahetus alluvuses asuv sõjaväelisel korraldatud halduslikult iseseisev kaitseväge asutus. 2001. aastal moodustati endise Kaitseväge Keskladude ja Tagalapataljoni baasil ning nende hallatavate varade liitmisel Kaitseväge Tagalakeskus. Alates 20. juulist 2002. a liideti Kaitseväge Tagalakeskusele veel Kaitseväge Tervisekeskus ja Kaitseväge Orkester ning moodustati nüüdse nimega Kaitseväge Logistikakeskus (edaspidi Logistikakeskus).

2005. aasta 1. jaanuarist formeeriti Kaitsejõudude Peastaabi logistikaosakond ja Logistikakeskuse staabi haldusjaoskond eraldiseisvaks struktuuriüksuseks nimega „Haldusteenistus“. Seoses märgitud struktuurimuudatustega paikneb Logistikakeskus hajutatult üle Eesti ning on kaitseväge kõige suurem asutus.

Üheks sõjalise võimekuse tagamise aluseks on kütuste varude olemasolu, sest enamuse kasutatavatest mehhanismidest ja agregaatidest on sise põlemismootoritega, mille eksploatatsiooniline töökindlus sõltub eelkõige kasutatava kütuse kvaliteedist.

Paljudes maailma riikides on loodud naftaproduktide strateegilised reservid, mis on kasutusel nii riigi kaitsmise otstarbel kui ka riigi vitaalsust toetavate tähtsamate rahvamajandusharude funktsioneerimiseks.

Seepärast tekib vajadus tagada naftaproduktide ja diislikütuse kvaliteet nende pikaajalisel säilitamisel. Säilitamisele kuuluv diislikütus kujutab endast väga keerulist süsivesinike segu, mis sisaldab väiksel määral ka lisandeid ja teist tüüpi ühendeid. Pikaajalisel säilitamisel toimub niisuguses segus palju keemilisi reaktsioone, mis põhjustavad kvaliteedi näitajate iseloomustuste muutumist.

Diislikütustes kogunevad loomulikes säilitamise tingimustes madalmolekulaarsed oksüdeerumisproduktid (hüdroperoksiidid, alkoholid, karboonhapped jt). Nendest moodustuvad esteramis-, kondenseerimis- ja polümeeriseerimisreaktsioonides kõrgmolekulaarsed ühendid, mis põhjustavad setete ja vaikude teket kütusesüsteemis. Setted saastavad kütusefiltreid ja avaldavad negatiivset mõju

kõrgrõhukütusepumpade tööle. Mootori töö käigus ladestuvad vaigud pihustite ja sisselaskeklappide kuumadele pindadele, mis põhjustab kütuse ebaühtlast etteandmist ning seetõttu suitsumist ja heitgaaside toksilisuse kasvu suurendatud kütusekulu juures.

Kütuse oksüdeerumise vältimiseks on vajalik, et säilitamise tingimused ja säilitismahutite konstruktsioonimaterjalid oleksid maksimaalsel määral stabiliseeriva toimega. Seepärast pakuvad suurt teaduslikku ja praktilist huvi uuringud, mille eesmärgiks on optimaalsete säilitamistingimuste ja säilitismahutite konstruktsioonimaterjalide mõju väljaselgitamine.

Mootorites kasutamiseks mõeldud diislikütuse kvaliteet peab pärast pikaajalist säilitamist vastama Euroopa Liidus kehtestatud nõuetele. Nende (nõuete) hulka kuuluvad mootori kerge käivitus, töösegu kiire moodustumine, süttimine, ühtlane põlemine, mootori detailide minimaalne korrosioon ning nõe ja sademe minimaalne teke.

Seoses nõuete tugevnemisega diislikütuste eksploatatsiooni ja ökoloogiliste näitajate iseloomustuste suhtes on kasvanud huvi ka diislikütuse säilivuse pikendamise vastu [1, 2]. Diislikütuste stabiliseerimiseks on kasutusel keemilise sünteesi alusel saadud lisandid, mis kujutavad erinevate ühendite kompositsiooni ja need mõjuvad kütusele erinevalt [3]. Peale traditsiooniliselt kasutatud antioksideerijate ja metallide desaktiveerijate viiakse kütuste koostisesse stabilisaatorid, mis reageerivad kütuse happeliste komponentidega, ning disperseerijad, mis takistavad sademe teket [4]. Antud teema aktuaalsuse tingib asjaolu, et mida lühemaks muutub tavamüügis olevate kütuste kvaliteediomaduste säilimise aeg, seda enam oleme sunnitud leidma alternatiive kvaliteediomaduste säilitamiseks.

Eeltoodust lähtudes on esmaseks ülesandeks diislikütuse kvaliteedi tagamine pikaajalisel säilitamisel erinevates tingimustes ja erinevatest materjalidest valmistatud mahutites. Tähtis aspekt on ka võimalus seda diislikütust edaspidi mootorikütusena tarbida ja ökoloogiliste näitajate parendamine. Kuna atmosfääri saastamine kütuste põlemisproduktide poolt on teravaim probleem kõikides majanduslikult arenenud riikides, siis diislikütuse põlemise ökoloogiliste näitajate paremaks muutmine on eriti aktuaalne.

### **Töö eesmärgid**

Antud uurimuse eesmärgiks on standardse diislikütuse optimaalse säilitusaja ja säilitustingimuste väljaselgitamine alumiinium-, teras- ja plastmahutis hoiustamisel ning pärast diislikütuse vananemist selle omaduste parendamine ja kasutamine eksploatatsioonis, millega kaasneb ka ökoloogiliste omaduste paranemine.

Käesoleva töö eesmärkide saavutamiseks on püstitatud järgmised ülesanded.

1. Uurida diislikütuse kvaliteedi muutumist kahe aasta jooksul alumiinium-, teras- ja plastmassmahutites.
2. Töötada välja ekstrapoleeritav kineetiline mudel diislikütuse oksüdeerimise kirjeldamiseks.
3. Uurida alumiinium-, teras- ja plastmassmahutites hoitud diislikütuse oksüdeerimise kineetikat.

4. Hinnata alumiinium-, teras- ja plastmassmahutites hoitud diislikütuse kineetilisi seaduspärasusi.
5. Uurida põlevkivilisandi SO-2E mõju diislikütuse stabiliseerimiseks initsieeritud oksüdeerimise tingimustes.
6. Määrata diislikütuse ökoloogilised ja eksploatatsioonilised näitajad töötamisel diiselmootoris põlevkivilisandi SO-2E lisamisel.

### **Uurimisobjekt**

Uurimisobjektiks on alumiinium-, teras- ja plastmahuteis olev kütus, kus kahe aasta jooksul säilitatud standardisel diislikütusel määratakse füüsikalise-keemilise koostise muutus. Mahutid uuritava diislikütusega paiknesid ruumis ja õues.

Uuriti põlevkivi baasil saadud lisandit SO-2E antioksidandina. Selgitati lisandi SO-2E optimaalne kogus standardsesse diislikütusesse lisamiseks. Pärast lisandi lisamist peab kütus väavli sisalduse osas vastama Eurostandardile EN 590 [5].

### **Töö uudsus**

Antud töös uuriti esmakordselt põlevkivilisandi SO-2E toimet diislikütusele, mida oli pikka aega hoitud erinevatest materjalidest valmistatud mahutites. Põlevkivilisandit SO-2E kasutati pikaajaliselt säilitatud diislikütuse omaduste taastamiseks ja mootorikütustele kehtivate euronõuetega vastavusse viimiseks.

### **Praktiline tähtsus**

Uurimise tulemused kajastavad alumiiniumist, terasest ja plastmassist mahutite mõju diislikütusele, mida säilitati pikaajaliselt erinevates tingimustes (ruumis, õues).

Pakuti välja meetod lisandiga SO-2E diislikütuse omaduste taastamiseks pärast pikaajalist säilitamist ja võimalus selle edaspidiseks kasutamiseks diiselmootorite kütusena.

SO-2E on võetud kasutusele alternatiivse lisandina Eesti Kaitseväge kütuste pikaajalisel hoiustamisel.

### **Avaldatud publikatsioonid**

1. Muoni, R., Jarviste, R., Soone, J. Change in the Properties of Diesel Fuel during its Storage // Khimiya Tverdogo Topliva. 2007. №3, pp 71-76.  
Käesoleva doktoritöö autori panus on laborikatsete läbiviimine (leekpunkti, tsetaani indeksi ja fraktsioonkoostise määramine) ning kütuse lisandite eelvalikul osalemine.
2. Jarviste, R., Muoni, R., Soone, J. Fuel Additives Based on Shale Oil // Khimiya Tverdogo Topliva. 2007. №5, pp 71-74.  
Autori panus on laborikatsete ja sõidukite eksploatatsioonikatsete läbiviimine (sõidukatsetel läbitud 2600 km kolme erineva Scania bussiga) ja artikli kirjutamine. Kaasautorite panus on laborikatsete läbiviimise nõustamine, kokkukirjutatud artikli redigeerimine – kontsentreeritus standardile (EN590) mittevastavate näitajate taastamisele.
3. Jarviste, R., Muoni, R., Soone, J., Riisalu H., Zaidentsal L. Diesel Fuel



Oxidation in Storage// Khimiya Tverdogo Topliva. 2008. №2, pp 71-76.  
Autori panus on laborikatsete läbiviimine ja artikli kokkukirjutamine.  
Kaasautorite osalus on IP spektrite koostamisel ja kirjeldamisel (IP) ning artikli redigeerimisel.

# 1. Probleemi püstitus ja ülesanded

## 1.1. Naftast diislikütuse saamise moodused

Diislikütuse säilivuse probleemide paremaks mõistmiseks on vaja teada diislikütuste tootmise aluseid, nende koostises olevate keemiliste ühendite omadusi, sh hapendumisvõimet ning mahutite konstruktsioonimaterjalide võimalikke mõjusid säilitatavale kütusele.

Nafta on mitmesuguste süsivesinikühendite keerukas segu. Elementkoostiselt sisaldab nafta 83÷87% süsinikku, 11÷14% vesinikku, 0,1÷2,2% hapnikku, 0,02÷1,7% lämmastiku ja 0,01÷5,5% väävlit ning väikeses koguses niklit, vanaadiumi ja teisi keemilisi elemente [6].

Nafta on põhitoore kütuste, õlide ja tehismaterjalide (kautšuk, plastid ja muud tehiskiud) tootmiseks. Nafta põhimassi moodustavad kolme peamise rühma süsivesinikud: parafiinsed (alkaanid), nafteensed (tsüklaanid) ja aromaatsed (areenid), mis nii hulgalt kui ka omadustelt on eri päritoluga naftadel erinevad [9].

Naftas on ka vähesel hulgal hapniku- ja lämmastikuühendeid [7, 8].

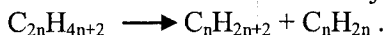
Toornafta koostis sõltub allikast ja võib olla varieeruv [10]. Kütused saadakse nafta töötlemisel ja hilisemal töötlemisaaduste segamisel vajalike tarbimisomadustega produktide saamiseks. Diislikütuse süsivesinike koostis sõltub nafta päritolust ja selle töötlemismoodusest [11]. Järelikult võivad diislikütuse omadused ja koostis olla erinevad sõltuvalt toornafta liigist ja töötlemise tehnoloogiast [12]. Tänapäeva naftatöötlemistehas on keerukas kompleks erinevatest protsessidest. Nende hulka kuuluvad otsedestillatsioon, termiline ja katalüütiline krakkimine, hüdrokrakkimine, samuti reforming [13].

Naftat töötleva tööstuse algusest kuni tänapäevani on esmased otsedestilleerimise protsessid. Otsedestilleerimisel saadud naftasaaduste kvaliteet sõltub nafta ja selle fraktsioonide koostisse kuuluvate süsivesinikühendite koostisest, kuid otseselt kütustena neid reeglina ei kasutata [14]. Alles sekundaarse eritötluse tulemusena saadakse bensiin, ligroiin, petrooleum, diislikütus, solaarõli, masuut jne [6].

Vedelkütuste tootmisprotsessid jagatakse füüsikalisteks ja keemilisteks. Esimesed kulgevad süsivesinike struktuuri muutusteta, teised – muutustega [15].

Füüsikaline moodus või nafta otsedestilleerimine kujutab endast üksikuteks fraktsioonideks lahutamise protsessi, mis erinevad keemistemperatuurilt. Selleks kuumutatakse naftat naftadestilleerimiseadmeil temperatuurini 300–380 °C, tekkinud aurud eraldatakse ja kondenseeritakse. Destilleerimise tulemusena saadakse kütusedestillaadifraktsioonid: bensiini – 40÷200 °C, petrooleumi – 140÷300 °C, gaasiõli – 230÷330 °C, solaarõli – 280÷380 °C ja jäägiks on masuut [16].

Destruktiivne (keemiline) naftatöötlemise moodus võimaldab saada raskematest kõrgmolekulaarsetest fraktsioonidest kergemaid naftasaadusi ja sellega märgatavalt tõsta heledate kütuste saagist [17]. Kõrge molekulmassiga süsivesinike lõhustamist väiksema molekulmassiga süsivesinikeks nimetatakse krakkimiseks. Põhimõtteline skeem on järgmine:



Krakkimisel küllastamata süsivesinikud on lõhustamisprotsesside suhtes suure püsivusega, aga naftensetel süsivesinikel kulgeb külgahelate eraldumine ja lõhustumine, aromaatsete süsivesinike krakkimisel toimub ringide katkemine.

Krakkimisprotsesside variandid on järgmised.

1. **Reforming**, mida kasutatakse naftasaaduste kvaliteedi parendamiseks süsivesinike molekulmassi vähendamise teel.
2. **Destruktiivne hüdroniseerimine**, see on protsess, mis kulgeb vesiniku ja katalüsaatori juuresolekul rõhul 20–30 MPa, mille tulemusena toimub lõhustumissaaduste küllastumine vesinikuga.
3. **Pürolüüs**, mis kulgeb temperatuuril umbes 700 °C aromaatsete süsivesinike tekkega.
4. **Hüdreforming**, mille puhul toimub süsivesinike kõrge aromatiseerimine (see protsess kulgeb temperatuuril 480–530 °C ja rõhul 2–3 MPa vesiniku ja katalüsaatori – molübdeeni, vanaadiumi, kroomi oksiidide juuresolekul, mis on kantud alumiinium-, magneesium- või teise aine oksiididele), seejuures saadakse kõrgekvaliteedilisi kütuseid.

Diislikütuseid saadakse nafta fraktsioonist keemise algtemperatuurist 140–200 °C kuni keemise lõpptemperatuurini 330–360 °C. Piiride valik sõltub nafta keemilisest koostisest ja saadava diislikütuse margist [18].

Diislikütuse süsivesinike koostis sõltub nafta päritolust ja selle töötlusmoodusest [19]. Erinevate naftade diislifraktsioonid (200–320 °C) erinevad n-alkaanide sisalduselt (15–42 massi%) [20]. Suhe aromaatsed ühendid : n-alkaanid muutub 0,2÷2,9 massi% [20, 21].

Diislikütused koosnevad parafiin-, nafteen- ja aromaatsetest fraktsioonidest, mille sisaldus diislikütuste suve- ja talvesortides muutub vastavalt piirides 89,7–93,9 ja 5,4–18 massi%. Struktuurianalüüsi tulemused kõnelevad normaalsete parafiinsete (54–59 massi%) ja naftensete süsivesinike (35,9–38,5 massi%) sisalduse väikesest erinevusest [22].

Diislifraktsioonide aromaatsed süsivesinikud, mis on saadud nafta otsedestilleerimisel, koosnevad mono- ja bitsüklilistest süsivesinikest (benseeni ja naftaleeni derivaadid) [23]. Katalüütilise krakkimise gaasiõlis on ülekaalus bi- ja polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud (vastavalt 48 ja 42% aromaatsete süsivesinike summast) [24].

Katalüütilisel krakkimisel saadud gaasiõli aromaatsed süsivesinikud erinevad struktuuriliselt koostiselt, otsedestillatsiooni diislifraktsioonide aromaatsetest süsivesinikest: neis on vähem külgahelaid ja praktiliselt puuduvad naftentuumad, aga bitsüklilisi aromaatsed süsivesinikke C<sub>10</sub>–C<sub>12</sub> esindavad põhiliselt dimetüül-naftaliinid (58–64%) kõigist naftaliinidest [24, 25].

Erineva päritoluga diislifraktsioonide küllastatud süsivesinikud on põhiliselt n-parafiinid, naftenseid süsivesinikke on tunduvalt vähem. Mõningate naftade katalüütilise krakkimise gaasiõlis on normaalsete süsivesinikke 87%, aga otsedestillatsiooni gaasiõlis 37–40% (parafiinsete summast) [6].

Kaubanduslikku diislikütust saadakse otsedestilleerimise ja hüdropuhastusfraktsioonide segamisel või kompaundimisel vahekordades, mis tagavad standardinõuded väävlisisalduse osas. Toormena kasutatakse hüdropuhastuses sageli otsedestillatsiooni ja sekundaarprotsesside keskmiste

destilleerimisfraktsioonide segu, tavaliselt otsedestilleerimise diislikütuse ja katalüütilise krakkimise kerge gaasiõli segu [26].

Ökoloogiliselt puhtamad kütused saadakse diislikütuse hüdropuhastamisel. Hüdropuhastuse toormes lubatakse kasutada sekundaarprotsesside destillaatfraktsioone [27]. Diislikütuste tootmiseks kasutatakse otsedestilleerimise destillaate, seejuures umbes pool neist on hüdropuhastusfraktsioonid. Kasutatakse ka sekundaardestillaate, kuid vähemates kogustes. Hüdropuhastusel eraldatakse kütusest heteroaatomilised looduslikud ühendid, millel on oksüdeerimis- ja korrosioonivastased ning muud hinnalised omadused [28, 29]. Diislifraktsioonide ja sekundaarse päritoluga destillaatide kaasamisel hüdropuhastatud diislifraktsioonide ja sekundaarse päritoluga destillaatide segul väheneb oluliselt kaubandusliku diislikütuse termohapendustabiilsus [30, 31, 32, 33, 34]. Destillaatdiislikütuse tootmiseks kasutatakse nafta otsedestilleerimise petrooleumi, gaasiõli fraktsioone ja osaliselt (kuni 20%) katalüütilise krakkimise gaasiõlisisid [35].

Kokkuvõttes on diislikütus petrooleumi-, gaasiõli- ja solaarõli fraktsioonide segu, mis saadakse nafta destilleerimisel keemistemperatuuril 180–360 °C. Väävlisisaldus otsedestilleerimise fraktsioonides sõltuvalt töödeldavast naftast on 0,8–1,0% (väävlisest naftast), väävlisisaldus hüdropuhastatud osises on 0,08–1,0% [36, 37].

## 1.2. Süsivesinikrühmade hapendumisvõime

Diislikütuseid eristatakse iga klassi süsivesinike suhtelise sisalduse järgi.

**Alkaanid (parafiinid)** on diislikütustes esindatud normaalsete ja isoehitusega süsivesinikega.

**Parafiinsed süsivesinikud.** Üldine empiiriline valem  $C_nH_{2n+2}$  ühendab gaasilisi süsivesinikke alates metaanist  $CH_4$ , vedelaid alates pentaanist  $C_5H_{12}$ . Nii gaasilised kui tahked süsivesinikud on võimelised lahustuma vedelates süsivesinikes, millest võivad uuesti eralduda gaasilised (temperatuuri tõusul või rõhu suurenemisel) ja tahked (temperatuuri langusel) süsivesinikud.

Normaalsete parafiinsete süsivesinike molekulidel on süsiniku aatomite hargnemata ahelad ja need on reeglina püsivad hapendumisreaktsioonide suhtes. Kuid temperatuuri tõusul kuni 250–300 °C n-parafiinide hapendumisprotsessid intensiivistuvad märgatavalt.

Peale n-parafiinide on naftasaadustes ka isomeersed süsivesinikud (i-parafiinid), millel on teistsugune aatomite ruumiline asetus. Isoparafiinidel on mõõdukal temperatuuril kõrgem võime hapendumisreaktsioonideks, kuid temperatuuri tõusul see võime aeglustub ja kõrgete temperatuuride piirkonnas on i-parafiinid püsivamad kui n-parafiinid [38]. Diiselmootori pehme töö tagamiseks on tähtsad n-parafiinid. Parafiinsetel süsivesinikel on kõrge hangumistemperatuur, seepärast on nende olemasolu talvistes diislikütustes lubatud vaid väikestes kogustes [39].

Parafiinsete süsivesinike üldine sisaldus naftas ja selle töötlussaadustes on umbes 50–60%, kusjuures nende sisaldus on kõrgeim kuni 150 °C keevas fraktsioonis.

**Alitsüklilised süsivesinikud (nafteenid).** Nende koguline suhe kütustes on

määratud koostisega ja lähtetoorme töötlusmeetodiga. Naftensetel süsivesinikel on tsüklikiline ehitus, kuna nendes molekulid kuuluvad süsiniku aatomite suletud tsüklistesse, mis on omavahel ühendatud ühekordsete valentssidemetega.

Nafta kergetes kütusefraktsioonides on monotsükliklised naftensed süsivesinikud, mille molekulides on üks rõngas viiest või kuuest süsinikuaatomist [40]. Monotsüklaanide üldine empiiriline valem on  $C_nH_{2n}$ . Monotsüklaanide esindajad on tsüklopentaan  $C_5H_{10}$  ja tsükloheksaan  $C_6H_{12}$ . Keerukamate naftensete süsivesinike molekulid kuuluvad peale tsükliklise tuuma üks või mitu külghelat, mis kujutavad endast paraafiinsete ahelsüsivesinike radikaale. Omades võrdsetes kogustes arvu aatomeid molekulides, võivad naftendid sisaldada suure arvu isomeerseid struktuure, mis erinevad omavahel külghelate asendi ja ehituse poolest.

Naftensed süsivesinikud, võrreldes paraafiinsetega sama molekulmassi juures madalate temperatuuride piirkonnas, on püsivamad hapendumisreaktsioonide suhtes, kuid jäävad mõnevõrra alla n-alkaanidele. Temperatuuri tõusul (umbes  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja rohkem) tsüklaanid ületavad n-paraafiine püsivuselt hapendumisreaktsioonide suhtes ja lähenevad i-paraafiinidele. Naftensetel süsivesinikel on madal hangumistemperatuur, nad on talvekütuste hinnaline osis.

Diislikütus, mis on saadud nafta süvendatud töötlusel: katalüütilisel krakkimisel, aeglasel koksistamisel, termilisel ja termokontaktsel krakkimisel [41], sisaldab märgatava koguse küllastamata süsivesinikke. Kaksiksidemete olemasolu alkeenide ja alkadienide molekulides soodustab nende kõrgendatud keemilist aktiivsust. Nad hapenduvad kergesti ja omavad soodumust ühinemis- ja tihenemisreaktsioonidele (polümeriseerumisele). Mida rohkem on molekulis kaksiksidemeid ja kõrgem temperatuur, seda intensiivsemalt toimub hapendumisprotsess. Polümerisatsiooni tulemusena tekivad kõrgmolekulaarsed tõrv- ja asfaldained, seepärast on küllastamata süsivesinikud enamasti diislikütuses ebasoovitavad komponendid. Küllastamata süsivesinike vähesed püsivuse tagajärg on tõrva teke kütuses selle säilitamise ajal.

**Aromaatsed süsivesinikud (areenid).** Nafta ja naftasaaduste kergfraktsioonidesse kuuluvad monotsükliklised süsivesinikud empiirilise üldvalemiga  $C_nH_{2n-6}$ , mille koostises on üks või mitu paraafiinset külgsidet. Areenid, sõltuvalt külgsidemete hulgast ja asendist, moodustavad isomeerseid ühendeid [42].

Raskemates fraktsioonides on ülaltoodute kõrval bitsükliklised ja polütsükliklised aromaatsed süsivesinikud, mille molekulidesse kuuluvad mitu kondenseerunud tuuma või tuumad, mis on omavahel ühendatud vaheahelatega. Aromaatsel süsivesinikel on kõrge termiline püsivus hapendumisreaktsioonide suhtes, kuid nad võivad astuda asendusreaktsioonidesse, kus benseenituumaga seotud vesinik asendub teise rühmaga, aromaadne tuum säilib [43]. Aromaatsel süsivesinikel on kõrge viskoossus, tihedus ja keemistemperatuur võrreldes sama molekulmassi omavate tsüklaanide ja alkaanidega.

Aromaatsed süsivesinikud on püsivad ülihapendeid moodustavate reaktsioonide suhtes, mis tõstab karburaatorkütuste antidetonatsiooni omadusi. Areenid põhjustavad diislikütuse isesüttimise viivitusperioodi pikenemist, mis soodustab diiselmootori jäika tööd.

Naftas on aromaatsete süsivesinike sisaldus 10–30%. Aromaatsete süsivesinike hulk suureneb nafta üksikute fraktsioonide keemistemperatuuri tõusul, jõudes 30–35%-ni fraktsioonides temperatuuriga 250–300 °C [42].

Väikestes kogustes (kuni 1,5%) on kütustes bitsüklilisi aromaatseid süsivesinikke-naftaleeni ja selle homolooge - harvemini kui alküüldifenüüle [45].

Gaasiõli fraktsioonide aromaatsete süsivesinike uurimisel on kindlaks tehtud huvitav sõltuvus: oma struktuurilt aromaatsed süsivesinikud nagu esindaks tsüklaanide dehüdreeritud analooge, mida võib leida samas fraktsioonis [44]. Gaasiõli fraktsioonide koosseisu kuuluvad segastruktuuriga süsivesinikud, põhiliselt naften- ja dinaftenbenseenid [45].

**Heteroatomilised ühendid.** Diislikütustes on heteroatomilisi ühendeid vähe. Paljud neist ühenditest on kütuste hapendamise looduslikud inhibiitorid; seepärast on otstarbekas lühidalt vaadelda heteroatomiliste ühendite koostist. Suvalise päritoluga naftafraktsioonide otsedestillatsiooni väävlühendid on esindatud ühtede ja samade ühendiklassidena: merkaptaanid (tioolid), sulfiidid, disulfiidid, tiofeenid [45].

Fraktsioonide väljakeemise temperatuuri tõusul suureneb üldine väävlisisaldus; seejuures väävlühendite rühmakoostis sõltub nafta loomusest [46]. Kuid naftafraktsioonide 150–250 °C suuremas osas on ülekaalus sulfiidid, aga kõrgemalt keevates tiofeenid. Merkaptaanide sisaldus otsedestilleeritud kaubakütustes ei ületa 0,005 massi%. Enamuses on alifaatse struktuuriga merkaptaanid, kus tiolrühmale kuulub esimene, teine ja kolmas asend [47].

Üle 90% sulfiididest on tionafteenstruktuuriga (väävel viie- ja kuueliikmelises rõngas), alküülsulfide sisaldub 5–10%, aromaatseid sulfide-jäljed. Sulfiidide molekulmassi suurenemisel muutub nende struktuur keerulisemaks: kasvab alküülsete külgsüstituentide arv, tekivad bitsüklilised struktuurid, milles süsivesiniksüklid on konjugeeritud tiotsükliliste ühenditega kondenseeritud süsteemidesse [48]. Tiofeen ise naftasaadustes puudub, kuid esinevad selle homoloogid – alküültiofeenid, molekulmassi suurenemisel – alküülbenso- ja alküüldibensotiofeenid [49]. Katalüütilisel krakkimisel saadav gaasiõli sisaldab vähe väävlit, kuid märgatava hulga küllastamata ühendeid, mis säilitamisel kergesti hapenduvad [50].

Nafta diislifraktsioonide hapnikuühendid on põhiliselt naftenhapped ja fenoolid [45]. Väiksemates kogustes on kütuse fraktsioonides estrid, alkoholid, aldehüüdid, ketoonid. Eriti rikkad naftenhapetest on naftense alusega naftad (neid sisaldub kuni 1%). Naftenhapped on karboksüülhapped, milles karboksüülrühm on ühendatud tsüklilise või alifaatse ehitusega süsivesinikradikaalidega. Ülekaalus on viieliikmeliste küllastatud tsüklitega happed (naftenhapped), märgatavalt vähem on rasvarea happed. Naftensetes (fraktsioon 195÷330 °C) ja parafiinsetes (fraktsioon 180÷330 °C) naftades on mitmesugustes vahekordades avastatud isoprenoidhappeid C<sub>12</sub> – C<sub>20</sub> substituentidega [51].

Naftas sisaldub fenole 2–10% happelise loomusega ühendite summast [45].

Naftenhapped ei põhjusta mustmetallide roostetamist, kuid värviliste metallidega (eriti tsingi ja pliiga) toimivad intensiivselt, moodustades soolasid. Hapendusprotsesside tulemusena moodustuvad naftasaadustes samuti oksühapped, mille molekulides peale karboksüülrühma esineb hüdroksüülrühm –OH [28].

Tõrva- ja asfaldiained on süsiniku, vesiniku, hapniku, mõnikord väevli liitühendid. Need jagunevad naftavaikudeks, asfalteenideks, karbeenideks ja karboidideks ning happelisteks naftavaikudeks [35]. Neutraalsed tõrvad on venivad poolvedelad tumekollast või pruuni värvi ained, mis omavad tugevat värvivat võimet. Tihedus on umbes  $1,0 \text{ g/cm}^3$ . Elementkoostis:

$80\div 85\%$  C,  $10\%$  H,  $5\div 10\%$  O. Vaigud lahustuvad kergesti naftasaadustes. Lämmastikühendeid on kütusedestillaatides vähe. Ka kõige lämmastikurikkamates naftades on seda kuni  $0,045$  massi%. Lämmastikühendite hulgas esinevad kinoliin, isokinoliin, püridiin, akridiin, pürrool, indool, karbasool, amiinid, porfüriinid, hapete tsüklilised amiidid [45].

Hapnik, väävel ja lämmastik kuuluvad naftadestillaatide vaiguliste ainete – keeruka ja väheuuritud ehitusega ühendite koostisse. Vaiguliste ainete molekulmass on  $1,5\text{--}2$  korda suurem, kui kütuse süsivesinikel, tihedus on lähedane ühele [52]. Kütustest adsorbentidega eraldatud vaigustes ainetes on  $70\div 80\%$  süsinikku,  $8\div 12\%$  vesinikku,  $4\div 16\%$  hapnikku,  $1\div 7\%$  väävli ja alla  $1\%$  lämmastikku [45].

Lühikeste külghelatega aromaatsed süsivesinikud moodustavad mitmeid neutraalseid ühendeid, mis on kütuses nii lahustunud olekus (asfenoolid, vaigud) kui settena (asfalteenid, karbeenid) [53]. Süsivesinikud parafiinide ja naftenide reast, aga samuti aromaatsed pikkade külghelatega ühendid hapenduvad, moodustades happelisi saadusi (asfaltogeensed happed, oksühapete karboidid) [2]. Temperatuuri tõusul hapendumisprotsessid märgatavalt kiirenevad. Suurem kütuse hapendumine on vahemikus  $130\div 150$  °C.

Hapendumise algstaadiumi iseloomustab nn. induktsiooniperiood, mille kestel kütuse omadusi võib lugeda muutumatuks. Induktsiooniperioodi kestus on diislikütustel erinev [61]. Pärast induktsiooniperioodi võib täheldada diislikütuse intensiivset hapendumist, seejärel protsess stabiliseerub. Hapendumissaadused läbivad lõhustumise, kondensatsiooni ja polümerisatsiooni [54].

Kõige vähempüsivamad hapniku toimele kõrgetel temperatuuridel on parafiinsed, aga samuti nafteensed, suure tsüklite arvuga süsivesinikud. Aromaatsed süsivesinikud segus naftenidega kaitsevad viimaseid hapendumise vastu. Neutraalsed hapendumissaadused soodustavad peamiselt laki ja nõe teket, aga happelised saadused (orgaanilised happed) põhjustavad vastastikusel toimel metallidega korrosiooni.

### **1.3. Diislikütuse püsivus säilitamisel alumiinium-, teras- ja plastmahuteis**

Tavasäilitamise tingimustes on diislikütus kokkupuutes mitmete konstruktsioonimaterjalidega. Alumiiniummahutis puutub diislikütus kokku alumiiniumpinnaga. Alumiiniumsulami keemiline koostis [55] on esitatud tabelis 1.

**Tabel 1. Alumiiniummahuti materjali keemiline koostis (massi%).**

Alumiinium Al	Vask Cu	Magneesium Mg	Tsink Zn	Räni Si	Mangaan Mn	Kroom Cr	Tsirkoonium Zr	Titaan Ti	Berülium Be
98,635	0,090	0,650	0,150	0,350	0,090	0,020	0,010	0,003	0,002

Sama diislikütuse hoidmisel terasmahutis on see raua mõju all, kuna terasmahuti on raua (Fe), süsiniku ja leegerivate metallide sulam. Keemiline koostis [56] on toodud tabelis 2.

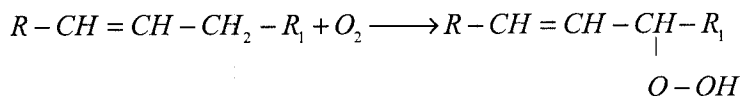
**Tabel 2. Terasmahuti materjali keemiline koostis (massi%).**

Raud Fe	Räni Si	Mangaan Mn	Vask Cu	Nikkel Ni	Väävel S	Süsinik C	Fosfor P	Kroom Cr	Arsen As
97,815	0,210	0,700	0,250	0,250	0,040	0,370	0,035	0,250	0,080

Mahutite konstruktsiooni materjalid (nende komponendid) võivad avaldada katalüüsivat või stabiliseerivat mõju kütuse hapendumisel selles lahustunud hapniku toimel [57].

On teada, et metallid alumiinium (Al), vask (Cu), raud (Fe), nende oksiidid ja soolad katalüüsivad süsivesinike hapendumist. Samuti on hapenduskatalüüsiaatoriteks plii (Pb), vask (Cu), kroom (Cr), raud (Fe), alumiinium (Al), tina (Sn) ja inhibiitoriteks molübdeen (Mo), vanaadium (V), volfram (W), tsink (Zn), magneesium (Mg), nikkel (Ni) [58]. Heterogeense katalüüsi kõrval kütuses võib toimuda homogeenne hapendav katalüüs selles lahustunud metallisoolade toimel. Metallide osa süsivesinike hapendamisel on korduvalt uuritud. On tõestatud, et hapendumist katalüüsivad ja inhibeerivad just metallid, s.o leiab aset heterogeenne katalüüs materjalide pinnaga [59].

Alumiinium ja raud toimivad katalüütiliselt diislikütuse hapendumisele selles lahustunud hapnikuga. Nende metallide toimel toimub diislikütuse peroksiidrühmadest vabade radikaalide teke.



Metallide katalüütiline toime diislikütuse hapendumisele viib hüdroperoksiidi lagunemise kiirenemisele radikaalideks Al- ja Fe-ioonide toimel [58].

Peale selle võivad kütusesse lisanditena sattuda metallide lahustuvad ühendid. Seepärast on vaja kütuse stabiliseerimiseks pöörata tähelepanu metallide juuresolekule ja nende mõjule homogeenses ja heterogeenses vormis kütuse hapenduvusele ja hapendusinhibiitorite stabiliseeriva toime tõhususele.

Plastmahutid, mis on ette nähtud diislikütuse pidevaks hoiustamiseks, on valmistatud polüetüleenist  $[-CH_2-CH_2-]_n$ , mis on vastupidav mehaanilistele vigastustele, millel on suurepärane keemiline vastupidavus ja mis säilitab omadused temperatuuril kuni  $-7^\circ C$ . Diislikütuse pikaajaline (üle aasta) hoidmine läbipaistvaid plastmahuteis tingib selle füüsikalist ja keemilist vananemist [60].



## 2. Diislikütuse säilitamise arvutus-teoreetiline analüüs

### 2.1. Üldpõhimõtted

Loomuliku ladustamise tingimustes on diislikütus kontaktis erinevate konstruktsiooniliste materjalidega, mis toimivad nii katalüütiliselt kui ka stabiliseerivalt diislikütuse oksüdeerimisel selles lahustunud hapnikuga [58].

Diislikütus on mitmesuguste süsivesinike segu. See võimaldab diislikütuse oksüdeerimise algstaadiumi uurimisel ja stabiliseerimise abinõu väljatöötamisel kasutada kineetilisi meetodeid, mis on välja töötatud hüdrogeenitud kütuste oksüdeerimise ja stabiliseerimise uurimisel [61]. Hapniku neeldumise mõõtmine loomuliku ladustamise tingimustes on metoodiliselt raske ülesanne. Kasutati oksüdeerimist ekstrapoleerivat kineetilist mudelit keemiliste muutumiste hindamiseks, mis toimuvad samas kütuses, kui see on hoitud erinevatest materjalidest valmistatud mahutites. Reeglina kulgeb oksüdeerimine difusioon-kineetilises piirkonnas. Süsivesinike ja kütuste autooksideerimise kineetika algperioodis piisavalt kõrgel  $O_2$  kontsentratsioonil on antud võrrandiga [52]:

$$\frac{\Delta [O_2]}{t} = aW_{io}^{1/2} + b^2t, \text{ või } \Delta [O_2] = aW_{io}^{1/2}t + b^2t^2,$$

kus  $W_{io}$  – ahelate tekkimise kiirus põhjustatud süsivesiniku ja  $O_2$  reaktsiooniga;

a – parameeter, mis iseloomustab diislikütuse komponentide oksüdeeritavust;

b – parameeter, mis iseloomustab diislikütuse autooksideeritavuse aktiivsust;

t – oksüdeerimise aeg.

Parameetri (a) suurus on samane uuritud kütuste jaoks, mida hoiti alumiinium-, teras- ja plastmahutites, kuna kütuse süsivesinikkoostis ei ole muutunud.

Diislikütuse loomuliku ladustamise tingimustes alumiinium-, teras- ja plastmahutites kulgevad oksüdeerimisprotsessid väga aeglaselt ja ahelate tekkimise kiirus on tähtsusetu võrreldes peroksiididest põhjustatud initsieerimise kiirusega. Väga madala  $W_{io}$  suuruse juures säilitab autooksideerimise kineetika ahela iseloomu ja seda on võimalik kirjeldada paraboolse võrrandiga [58]:

$$\Delta [O_2] \cong b^2t^2, \text{ või } \Delta [O_2]^{1/2} \cong bt$$

See võrrand kuulub ahelreaktsiooni juurde, kus ahela katkestamine toimub

ruutvalemi järgi ja autoinitsieerimine esimese järgu reaktsiooni järgi. Diislikütuse oksüdeerimise kineetilised kõverad alumiiniumi ja raua juuresolekul ning valguse toimel on autokatalüütilist iseloomu ja neid saab lineariseerida koordinaatides:  $\Delta [O_2]^{1/2}$  — oksüdeerimise aeg [23, 62]. Seepärast iseloomustatakse autooksüdeerimise kineetikat mitte kiirusega, mis sõltub ajast, vaid võrrandi  $\Delta [O_2]^{1/2} = bt$  teguriga (b). See sõltuvus on iseloomulik ahelradikaalreaktsioonidele, kui põhiliseks radikaalide allikaks on peroksiid ja ahela katkestamine toimub bimolekulaarselt [63, 64].

Autooksüdeerimise kineetiline parameeter (b) on üldkujul kirjeldatud Arrheniuse võrrandiga:

$$\lg b = \lg b_0 - E_b/(2.3 RT), \text{ või } b = b_0 * 10^{-E_b/2.3RT},$$

kus b — diislikütuse autooksüdeerimise aktiivsuse parameeter katalüsaatori juuresolekul;

$E_b$  — autooksüdeerimise aktiveerimisenergia;

T — temperatuur, °K;

$b_0$  — ilma katalüsaatorita diislikütuse autooksüdeerimise aktiivsuse parameeter;

R — gaasikonstant (8,31 J/mol \* °K).

Alumiinium-, teras- ja plastmahutites hoiustatud diislikütuse kineetilist autooksüdeerimise parameetrit (b) väljendatakse järgmiste võrranditega:

$$b_{Al} = b_0 * 10^{-E_{Al}/2.3RT}$$

$$b_{Fe} = b_0 * 10^{-E_{Fe}/2.3RT}$$

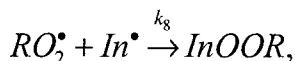
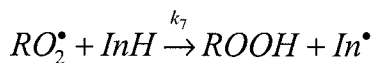
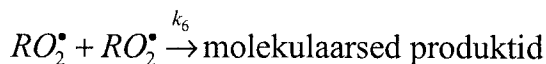
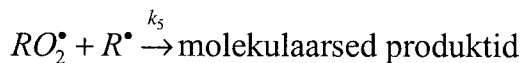
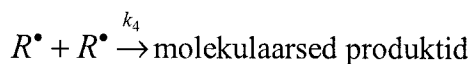
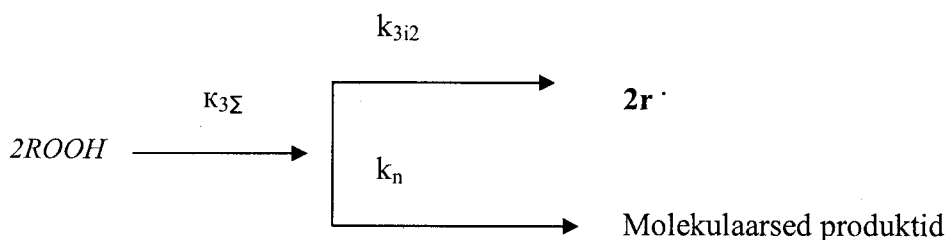
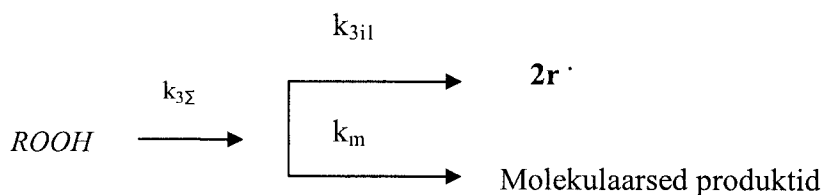
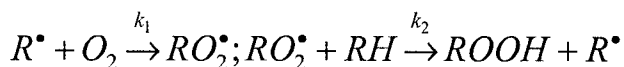
$$b_{pl} = b_0 * 10^{-E_{pl}/2.3RT}$$

Katsetustes antud suurused  $b_0$ , T ja R on konstantsed. Alumiinium-, teras- ja plastmassmahutites hoiustatud diislikütuse oksüdeerimisprotsessi aktiveerimise parameetrik on aktiveerimisenergia, mis on seotud teatud oksüdeerimisnitsiaatoriga [65, 66].

Antud sõltuvusest järeldub, et mida madalam on diislikütuse oksüdeerimise aktiveerimisenergia, seda suurem on parameeter (b) tingimusel, et  $b_0$ , T ja R on konstantsed. Aktiveerimisenergia on radikaali väiksem energia keemilise reaktsiooni kulgemiseks. Diislikütuse oksüdeerimise aktiveerimisenergia on väiksem, kui diislikütus on kontaktis metallpinnaga, võrreldes autooksüdee-

rimisega, kus selline kontakt puudub. See on metalli katalüütilise toime tõendus [52]. Kütustele on iseloomulikud kõrgemad autooksideerimise aktiveerimisenergia  $E_b$  suurused, seepärast nad on küllalt raskesti oksüdeeritavad madalamatel temperatuuridel [58].

Kvantitatiivsete uuringute aluseks on valitud süsivesinike oksüdeerimise algstaadiumite klassikaline skeem [63]:



kus  $R^\bullet$  ja  $RO_2^\bullet$  – lähtekütuse vabad radikaalid;  $r^\bullet$  – mis tahes struktuuril vabad radikaalid;  $InH$  – inhibiitor – põlevkivi lisand SO-2E.

Vastavalt skeemile väljendub hapniku neeldumise algkiirus  $W_{O_2}$  inhibiitorite

puudumisel tuntud võrrandiga:

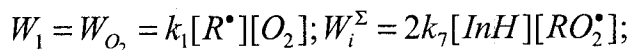
$$W_{O_2} = a(W_i^\Sigma)^{1/2}, \text{ kus}$$

$$a = k_2[RH]/(2k_6)^{1/2}$$

$$W_i^\Sigma = W_{i_0} + 2k_{3i1}[ROOH] + 2k_{3i2}[ROOH]^2$$

kus  $W_{i_0}$  – vabade radikaalide tekkimise kiirus;  $k_{3i1}$  ja  $k_{3i2}$  – hüdroperoksiidide vabadeks radikaalideks lagunemise kiiruskonstandid esimese ja teise järgu reaktsioonides.

Inhibiitori kõrgel sisaldusel süsteemis toimib reaktsiooniahelate katkestamine peamiselt selle osalemisel vastavalt järgmisele skeemile [67]:



$$W_{O_2} = W_i(I + \alpha),$$

$$\text{kus } \alpha = k_2[RH]/2k_7[InH]$$

Induktsiooniperioodide olemasolu autooksideerimise kineetilistel kõveratel on seletatav inhibiitorite juuresolekuga kütuses [68]. Inhibiitorit sisaldavate kütuste autooksideerimisel induktsiooniperioodi ( $\tau$ ) vältel toimub initsieerimine põhiliselt ahelate tekkimise reaktsiooni tagajärjel [58]. Protsessi kineetikat kirjeldatakse parabolse sõltuvusega  $\Delta[O_2]^{1/2} = b(t - \tau)$ , aga pärast induktsiooniperioodi lõppu sõltuvusega  $\Delta[O_2]^{1/2} = b^2t^2$ , mis on iseloomulik ahelradikaalreaktsioonile ahelate degeneratiivse hargnemisega, kui hüdroperoksiid on põhiliseks radikaalide allikaks ja ahelate katkestamine toimub bimolekulaarselt [58]. Siis on võimalik võtta individuaalsete süsivesinike puhul:

$$b = 1/2ak_{i,ROOH}^{1/2}, \quad a = (k_p/(2k_t)^{1/2})[RH].$$

kus  $k_i$  – hüdroperoksiidide vabadeks radikaalideks lagunemise kiiruskonstant.

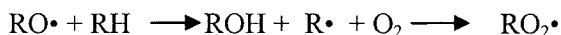
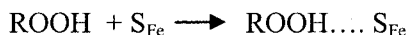
Kütuste oksüdeerimisel [58]:

$$b = \frac{\sum_{ij} k_{pij} [R_i H] [R_j OO^\bullet] (\sum k_{iROOH} [ROOH])^{0.5}}{\sum_i [R_i OOH] (\sum 2k_{tij} [R_i OO^\bullet] [R_j OO^\bullet])^{0.5}}$$

On tõestatud, et kütuses lahustatud muutuva valentsiga metallide juuresolekul määrab inhibiitori stabiliseerivat toimet tema kontsentratsioon ning peroksiidide radikaalideks lagunemise kiirus.

## 2.2. Diislikütuse säilitamine terasmahutis

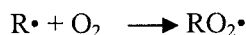
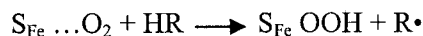
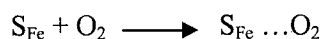
Diislikütuse hoidmisel terasmahutis kontakteerub kütus terase pinnaga. Raua katalüütiline toime diislikütuse oksüdeerimisele põhjustab peroksiidide radikaalideks lagunemise kiirendust raua ionide mõjul. Oksüdeeritavasse süsivesinikku viidud metallid ja oksiidid kiirendavad sageli protsessi, mõjudes nagu heterogeensed katalüsaatorid. Homogeense ja heterogeense katalüüsi mehhanismides on palju sarnaseid jooni. Oksüdeerimine heterogeense katalüsaatori juuresolekul kulgeb sagedamini nagu homogeenne protsess ahelate heterogeense initsieerimisega katalüsaatori pinnal. Muutuja valentsiga metallide juuresolekul kütuses kutsuvad esile autooksideerimise kiirenduse [58]. Enim levinud on katalüüs, mis toimub hüdroperoksiidi lagunemisel katalüsaatori pinnal. Süsivesinikest aheloksüdeerimise tagajärjel tekkinud hüdroperoksiidi molekulid difundeerivad katalüsaatori pinna juurde, adsorbeeruvad aktiivsetel keskustel ja lagunevad terase pinnal O—O sideme katkestamisega [68]. Tekkinud radikaal RO• väljub ruumalasse ja põhjustab homogeense aheloksüdeerimise [52]:



Niisuguse katalüsaatori toimimise mehhanismi puhul on alati nähtav tihe seos RH oksüdeerimise kiiruse ja ROOH lagunemise kiiruse vahel nendes tingimustes hapniku puudumisel [58]. Metalloksiidide pinnal on alati olemas kahte tüüpi aktiivseid keskusi: elektrondonori ja elektronaktseptori omadustega. Katalüsaatori pinda on võimalik modifitseerida elektrondonori ja elektronaktseptori omadustega molekulide eelneva adsorbeerimisega. Molekulide elektrondonori omadustega, nagu NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, CO eelnev adsorptsioon tõstab tunduvalt oksiidi pinna katalüütilist aktiivsust [69, 70, 71]. Ilmselt selliste molekulide adsorptsiooni tagajärjel kasvab elektrondonori omadustega aktiivsete keskuste arv, kus toimub O—O sideme katalüütiline homolüüs radikaalide tekkimisega. Elektronaktseptori omadustega molekulide (hapniku, süsinikdiok-

siidi, tetratsüaanetüleeni jt) adsorbeerimisel mõnikord langeb metalloksiidi pinna katalüütiline aktiivsus nullini [58]. Mõnede molekulide eelneva adsorptsiooni analoogne toime avaldub ka süsivesiniku oksüdeerimisel heterogeense katalüsaatoriga. Metalloksiidi katalüütiline aktiivsus kasvab pärast valgusega kiiritamist [58].

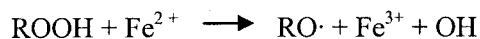
RH katalüütilise oksüdeerimise skeem hapniku aktiveerimisel katalüsaatori pinnal on antud valemiga [58]:



Oksüdeerimist katalüüsivad ja inhibeerivad metallid, mitte aga neist oksüdeerimise käigus moodustunud produktid, mis lahustusid kütustes [70]. Diislikütuse oksüdeerimise kinetika metalli juuresolekul langeb kokku kinetika kontrollkatses (ilma metallita). Nii et leiab aset heterogeenne katalüüs materjalide pinnal puhtal kujul [52].

Kuna paraboolne sõltuvus on tagajärjeks ahelate katkemise ruutvalemi järgi ning ahelate degeneratiivse hargnemise esimese järgu reaktsiooni ROOH suhtes, siis need tulemused lubavad arvata, et materjalide juuresolekul põhilisteks kütuse oksüdeerimise initsiaatoriteks on peroksiidid, mille lagunemise kiirendajaks on metallide pind [72].

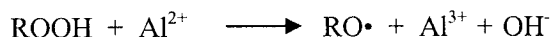
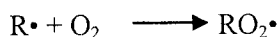
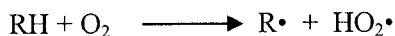
Hüdroperoksiidid moodustavad hõlpsasti vabu radikaale siirdemetallide vastastikusel mõjul [73]:



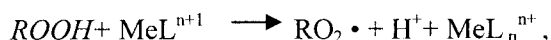
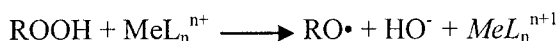
### 2.3. Diislikütuse säilitamine alumiiniummahutis

Diislikütuse hoidmisel alumiiniummahutis kontakteerub kütus alumiiniumi pinnaga. Sekundaarset päritolu keskdestillaatproduktide oksüdeerimisel on leitud alumiiniumi- ja rauaühendite katalüütilist toimet [52]. Aniooni olemus mõjub tunduvalt katalüütilisele aktiivsusele. Rauaühendid (Fe) on kõige aktiivsemad, vähemal määral on see iseloomulik alumiiniumsooladele (Al) [58].

Metalli sisseviimisel süsivesinikku võtab metall osa paljudes ahelprotsessi staadiumides. Oksüdeeritavas süsivesinikus kulgevad järgmised reaktsioonid:

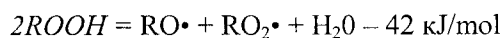


Oksüdeerimise katalüüs vahelduva valentsusega metallidega on seotud nende osavõtuga radikaalide genereerimises oksüdeerimis- ja redutseerimisreaktsioonides [27]. Raskete metallide ioonid toimivad kergesti oksüdeerimis- ja redutseerimisreaktsioonides kas tagastades (madalama valentsuse olekus) või võttes vastu (kõrgema valentsuse) elektroni. Hüdroperoksiidid lagunevad Haber-Weiss tsükli järgi [58]:



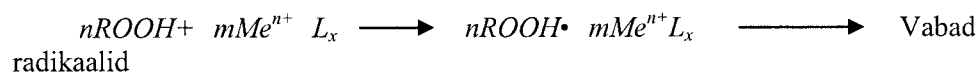
kus  $L$  — ligand

Termokeemiliselt on niisugune lagunemine vähem endotermiline kui monomolekulaarne ROOH O—O sideme lagunemine. ROOH lagunemine niisuguses oksüdeerimis- ja redutseerimistsükli kulgeb stöhhiomeetrilise võrrandi järgi:



Samal ajal lagunemise aktiveerimisenergia O—O sideme katkemisega on 165 kJ/mol, Aktiivenergia on 123 kJ/mol võrra suurem [58].

Hüdroperoksiidide ROOH metallühendite toimel radikaalideks lagunemise skeem näeb üldkujul välja selline [58]:



Komplekside moodustumine hüdroperoksiidi ja metalli vahel on tõestatud spektraalselt ja kineetiliselt [58].

Süsivesinike lahuses on raskete metallide soolad mittedissotsieeritud vormis. Polaarseste molekulide puudumisel assotsieeruvad metallsoolade molekulid mitsellideks [9]. Keskmise mitsellide mõõt on seda suurem, mida kõrgem on

soola kontsentratsioon. Mitsellid moodustuvad dipool-dipool külgetõmbe tõttu ning mida kõrgem on soola dipoolmoment, seda kõrgem on assotsiatsiooni aste [9]. Polaarproduktide tekkimise tõttu alaneb soola molekulide assotsiatsiooni aste oksüdeerivas süsivesinikus, kuna ilmnevad sool-produkt tüüpi kompleksid. Samal ajal konkureerivad need produktid ROOH-ga kui lisandina metalli koordinaatsiooni sfääris. Seetõttu langeb oksüdeerimisproduktide kogumisel ROOH katalüütilise radikaalideks lagunemise kiirus [68].

Hüdroperoksiidide lagunemise mehhanism süsteemi  $\text{ROOH} - \text{Me}^{n+}\text{L}_x$  metalle sisaldavate katalüsaatorite mõjul toimub kahes suunas: homo- ja heterolüütilises. ROOH lagunemise üldskeemi on võimalik esitada vormis [74]:



## 2.4. Diislikütuse säilitamine plastmahutis

Plastmahutis väljas hoitav diislikütus on päikesekiirtest mõjutatav. On teada, et valguse toimel on võimalikud keemilised muutused orgaanilistes ühendites, s.o fotokeemilised reaktsioonid. Pärast valguskvandi neeldumist võivad molekulis toimuda mitmesugused protsessid. Molekul, mis neelas esmases protsessis valguskvandi, omandab liigse energia, seepärast nimetatakse niisugust molekuli ergastatuks. Erinevalt soojuse mõjust, kus molekulis on ergastatud võnkumised ja kineetiline energia kasvab, kandub footoni neeldumisel energia üle elektronidele. Molekulis, kus elektronid on ergastatud, võivad toimuda mitmesugused protsessid. Fotokeemiliste reaktsioonide formaalkineetiline kirjeldus põhineb sellel, et ühe footoni neelamisel moodustub üks ergastatud molekul. Ta võib astuda keemilisse reaktsiooni või kaotada oma üleliigse energia kas teiste molekulidega kokku põrgates või kiirgamisel (fluorestsents, fosforestsents). Niisiis on õige selline võrrand esmase fotokeemilise reaktsiooni kiiruse jaoks [75]:

$$-dn/dt = \varphi_1 * N_{f,neel.},$$

kus  $n$  – kiirguse neelamisaine kontsentratsioon, osakesed/ $\text{sm}^3$ ,

$\varphi_1$  – *esmane kvantsaagis* (keemilisse reaktsiooni astunud ergastatud molekulide arvu suhe kogu ergastatud molekulide arvule,

$N_{f,neel.}$  – footonide arv, mis olid neelatud reaktsiooni ruumala ühikus ajaühiku jooksul.

Valgusest ergastatud molekul on võimeline astuma ka erinevatesse keemilistesse reaktsioonidesse. Elektronergastuse oleku omadused võivad tugevasti erineda



molekuli omadustest põhiseisundis. Kuna igal molekulil on olemas ainult üks põhiseisund, kuid mitu ergastatud seisundit, võib antud ühendi fotokeemia olla tunduvalt rikkam tema põhiseisundis keemiast. Tulemuseks on võimalus teostada erakordseid keemilisi muutusi, mis ei ole omased põhiseisundis ainetele. Fotodissotsiatsiooni reaktsioonid keemiliste sidemete katkemisega võivad kulgeda mitmekesistes polümeersetes materjalides nähtava- või ultravioletvalguse mõjul. Seejuures tekkivad radikaalid võivad põhjustada C—C sidemete katkemist polümeeri süsiniku ahelates. Need protsessid põhjustavad niinimetatud polümeeride fotodestruktiooni ja kulgevad kiiremini atmosfääri agressiivsete komponentide – hapniku, osooni, lämmastikoksiidi mõjul. Valgusega ergastatud molekulid võivad astuda ka elektroni ülekande reaktsioonidesse – fotooksideerimisse ja fotoredutseerimisse. Näiteks võivad ergastatud karbonüülühendid taandaja juuresolekul muutuda piirituseks.

Orgaaniliste peroksiidühendite soojendamisel või ultravioletvalgusega kiiritusel tekib hapnik-hapniku sideme katkestus vabade radikaalide tüüpi RO· või RCO—O· moodustumisega ja reaktsiooni edasine suund sõltub radikaali R iseloomust. Alkoksüül- või atsüüloksüülradikaalid lagunevad edasi, moodustades vabu süsivesinike radikaale.

Ergastatud olekus dissotsieeruvad peroksiidradikaalid O—O— ja C—O— sidemetel ja võtavad edasi osa fotoradikaalsetest ahelreaktsioonidest. Peroksiidradikaalide muutumise mehhanism valguse toimel on seotud esmajoones nende osakeste tähtsa osaga erinevates fotooksideerimise protsessides [76].

Fotoergastatud keeruliste orgaaniliste molekulide ning nende vahel toimuvate üleminekute teaduslik põhjendus lubab seletada fotokeemiliste reaktsioonide oksideerimise mehhanisme. Elektroni ülekandmise fotoprotsessid doonor-aktseptor süsteemides on tähtsad lahendamas probleemi esmase valguskvantide energia muutmiseks keemiliseks energiaks. Molekulidevahelise energia ülekannet molekulide vahel orgaaniliste ühendite segudes nimetatakse elektronenergia triplet-tripletseks ülekandeks. Arvatakse, et süsivesinike lagunemine on (vähemalt) kas või osaliselt tingitud vabade radikaalide toimest ja põhineb sellel, et reaktsioon on C—C sideme katkemisega.

Polüaromaatsed süsivesinikud neelavad ultraviolettkiiri ja see põhjustab iseloomuliku fluorestsentspektri tekkimise. Enamus polüaromaatsetest süsivesinikest on fotooksideeritavad ning kõige tüüpilisem fotooksideeritav reaktsioon on endoperoxiidide moodustamine, mida on võimalik transformeerida kinoonideks.

Ultravioletvalgus põhjustab polüaromaatsete süsivesinike arvestatava arvu kiiret fotooksideerimist. Valguskvandid on nii suured, et nende polümeeri poolt neelamine kutsub esile makromolekuli keemiliste sidemete katkemist vabade radikaalide moodustamisega. Initsieeritud ahelreaktsiooni tagajärjel võivad muutuda polümeeride molekulmass, ehitus ja omadused. Üheaegne vesiniku ja madalmolekulaarsete süsivesinike eraldumine osutab C—H ja C—C sidemete

katkemisele. Polümeeridele kantav valgusenergia läheb osaliselt üle soojusenergiaks. Enamasti kaasnevad fotokeemilisel destruktsioonil hüdroolüüs- ja oksüdeerimisprotsessid. Päikese energiaga aktiveeritud niiskuse ja õhu hapniku mõjul, mis teeb reaktsiooni väga keeruliseks. Seejuures sõltub kulgevate protsesside intensiivsus ja sügavus valguslaine pikkusest, kiirituse intensiivsusest, inhibiitorite ja initsieerijate olemasolust ning polümeeri iseloomust [77].

Sõltuvalt polümeeri tüübist võivad kiirituse tagajärjel kulgeda järgmised protsesside põhitüübid [78]:

- 1) polümeerahelate ühtelülitamine;
- 2) makromolekulide destruktsioon ja lagunemine lenduvate produktide ja väiksemat mõõtu molekulide moodustumisega, lõpuks polümeeride viskoosseteks vedelikeks kujunemisega;
- 3) kaksiksidemete arvu ja iseloomu muutumine;
- 4) oksüdeerimine (hapniku olemasolul) ja teised kiirituse poolt initsieeritud reaktsioonid.

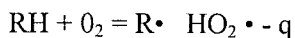
Vedelfaasis konjugeeritud sidemetega ja aromaatsete ringidega orgaaniliste ühendite molekulid võivad osa võtta mitmekesistest pimedusreaktsioonidest. Pärast sidemete katkemist, mis viib radikaalide ja biradikaalide (nt karbeenide) tekkimisele ning heterolüütiliste asendusreaktsioonidele, on teada isomeerimise, ümbergrupeerimise ja tsükliite moodustamise arvukad fotokeemilised protsessid. On olemas orgaanilised ühendid, mis isomeeruvad ja muutuvad värvilisteks ultravioletvalguse mõju all. See nähtus on fotokeemiliste muutumiste erijuhus.

Fotokeemiliste reaktsioonide mehhanismi uurimise ülesanne on küllaltki keeruline. Valguskvandi neelamine ja ergastatud molekulide tekkimine toimub umbes  $10^{-15}$  s jooksul. Konjugeeritud sidemetega ja aromaatsete ringidega orgaanilistel molekulidel, mis pakuvad kõige rohkem huvi fotokeemia seisukohast, on olemas kaks ergastatud seisundi tüüpi, mis erinevad molekuli summaarse spinni poolt. Viimane võib olla võrdne kas nulliga (põhiseisundis) või ühega. Neid seisundeid nimetatakse, vastavalt, singlet- või tripletseisunditeks. Singletergastatud seisundisse läheb molekul üle vahetult pärast valguskvandi neelamist. Üleminek singletseisundist tripletseisundisse toimub fotokeemilise protsessi tagajärjel. Molekuli eluiga singletergastatud seisundis on  $\sim 10^{-8}$  s, tripletseisundis aga  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  s kuni 20 s (jäik keskkond, nt tahked polümeerid). Seepärast reageerivad paljud orgaanilised molekulid just tripletseisundis. Samal põhjusel võib selles seisundis viibivate molekulide kontsentratsioon kasvada nii suureks, et molekulid hakkavad neelama valgust kõrgesse ergastatud seisundisse üle minnes, kus nad astuvad nn kahekvandi reaktsioonidesse. Ergastatud molekul  $A^*$  moodustab sageli kompleksi mitteergastatud molekuliga A või molekuliga B. Niisuguseid komplekse, mis eksisteerivad ainult ergastatud seisundis, nimetatakse

vastavalt eksimeerideks (AA)\* või eksipleksideks (AB)\*. Eksipleksid on sageli esmase keemilise reaktsiooni eelkäijad. Fotokeemia reaktsiooni esmased produktid – radikaalid, ionid, ionradikaalid ja elektronid astuvad kiiresti järgnevasse pimedusreaktsioonidesse tavaliselt mitte üle  $10^{-3}$  s aja jooksul.

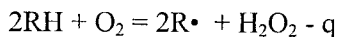
Süsivesinikud võivad oksüdeeruda hapniku poolt ka ilma initsiaatoriteta, kuid selleks on vaja kõrgemat temperatuuri. Niisugune autooksideerimisprotsess kulgeb kiirendusega (autokatalüütiliselt), mis on seletatav initsieerimise kiiruse kasvuga oksüdeerimise käigus, mis omalt poolt on seotud vaheprodukti-initsiaatori, nimelt hüdroperoksiidi tekkimisega. Otstarbekas on lühidalt peatuda ahelate tekkimise ja degeneratiivse hargnemise reaktsioonidel.

Hapnikuga kontakti astuvas süsivesinikus, mis ei sisalda initsiaatorit (sealhulgas hüdroperoksiidi) tekivad ahelad süsivesiniku ja hapniku reageerimisel. Parafiinsete, nafteenete ning osaliselt alküülaromaatsete süsivesinike puhul on kõige levinum bimolekulaarne reaktsioon [9]:



See reaktsioon on endotermiline, kuna  $q = D_{R-H} - D_{H-O_2}$ , aga  $D_{R-H} < D_{H-O_2}$ . Nimetatud reaktsiooni aktiveerimisenergia on praktiliselt võrdne tema endotermilisusega – 221 kJ/mol.

Paralleelselt bimolekulaarse reaktsiooniga kulgeb ka ahelate tekkimise trimolekulaarne reaktsioon [79]:

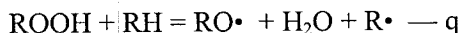


See reaktsioon, samuti nagu bimolekulaarne, on endotermiline  $q \approx 2 D_{R-H} - 570$  kJ/mol. Juhul kui süsivesinikel  $D_{R-H} < 350$  kJ/mol, on trimolekulaarne reaktsioon eelistatav võrreldes bimolekulaarse reaktsiooniga.

Trimolekulaarne reaktsioon hakkab ületama bimolekulaarset, kui süsivesiniku  $D_{R-H} < 330$  kJ/mol [79]. Trimolekulaarse reaktsiooni eeleksponenttegur on aktivatsioonientroopia kõrgema negatiivse väärtuse tõttu loomulikult madalam kui bimolekulaarse oma. Seepärast on süsivesinikel, mille  $D_{R-H}$  on vahemikus 330–350 kJ/mol, termokeemilisest seisukohast eelistatav trimolekulaarne reaktsioon, kuid bimolekulaarse reaktsiooni kiirus on kõrgem. Nõrkade C—H ( $D_{R-H} < 330$  kJ/mol) sidemetega süsivesinike puhul hakkab prevaleerima trimolekulaarne reaktsioon. Konkurents nende kahe reaktsiooni vahel sõltub stöhhiomeetristest teguritest, mis suuremal määral takistavad trimolekulaarse reaktsiooni kulgemist, keskkonna polaarsusest, mis soodustab trimolekulaarse reaktsiooni kulgemist ja temperatuurist, kuna selle tõusmisel kasvab bimolekulaarse reaktsiooni kiirus (kui  $D_{R-H} < 350$  kJ/mol) suuremal määral kui trimolekulaarsel reaktsioonil.

Tähendab, metallipind intensifitseerib inhibiitori kulu kütuses ja seda tuleb arvesse võtta kütuste stabiliseerimise küsimuste lahendamisel. Süsivesiniku oksüdeerimisel koguneb hüdroperoksiid, mille reageerimisel moodustuvad vabad radikaalid. Gaasifaasis laguneb hüdroperoksiid monomolekulaarselt O—O sideme katkemisel, mille katkemisenergia on 155–170 kJ/mol [80]. Vedelfaasis ROOH lagunemise kiirusekonstant on 1–2 järku kõrgem ning lagunemise aktivatsioonienergia on 20–50 kJ/mol võrra väiksem [80]. See tunnistab lahusti osavõttu reaktsioonides ROOH lagunemisel vedelikus.

Hüdroperoksiidi reageerimine parafiinsete süsivesinike C—H sidemega kulgeb põhiliselt vee ja vabade radikaalide tekkimisega [81]:



Selline reaktsioon on energeetilisest seisukohast eelistatavam kui lihtne ROOH homolüüs O—O sidemel, kuna selle sideme katkemisenergia on suurel määral kompenseeritud  $D_{\text{HOH}} - D_{\text{R-H}}$  vahega, mis on alati positiivne. Mida nõrgem on süsivesiniku C—H side, seda kiiremini kulgeb see reaktsioon [54]. Reeglina, mida nõrgem on C—H side, seda kergemini toimub süsivesiniku oksüdeerimine.

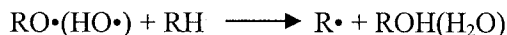
## 2.5. Diislikütuse säilitamisaja pikendamine ja lisandi väljatootamine

Diislikütuste stabilisaatorite loomisel seisneb peamine ülesanne ühendite valikus, mis inhibeerivad esmaste produktide tekkimist, s.o setete eelkäijate, ning nende koagulatsiooni vältimist. Traditsiooniliste, füüsikalis-keemiliste ja ekspluatatsiooniliste omaduste määramisel põhinevate meetodite kasutamine diislikütuse stabiilsuse hindamiseks ei võimalda uurida protsessi seaduspärasusi algstaadiumidel, mis tunduvalt tüsistab teaduslikult põhjendatud katalüsaatori valikut [82].

Toodetav põlevkiviõli on väga keerulise keemilise koostisega, mis sisaldab üle 450 komponendi ja koosneb põhiliselt kolme tüüpi ühendite gruppidest: süsivesinikud (40%), fenoolid (30%) ja neutraalsed hapnikühendid (30%). Fenoolide sisalduse põhimassi moodustavad alküülresortsiinid. Nende pika külghelaga ( $\text{C}_7$ – $\text{C}_{12}$ ) derivaatidel ja neutraalsetel hapnikühenditel on dispergeerivad ja oksüdatsiooni pidurdavad omadused [83]. Uurijad on näidanud [84], et põlevkiviõli komponentide, eriti neutraalsete hapnikühendite oksüdatsiooni-, kulumis- ja korrosioonivastased omadused võimaldavad parandada kütuste ja õlide lisandina nende kasutamise tingimusi.

Fenoelse lisandi sisseviimine diislikütusesse, mis sisaldab rauda, tekitab hüdroperoksiidide lagunemise induktsiooniperioodi [85]. Lagunemise kiiruse sõltuvus pinna suurusel on mittelineaarse iseloomuga [86]. Sellised suhteliselt keerulised sõltuvused on seotud hüdroperoksiidide lagunemisega mitmete

paralleelsete suundade kaudu. Hüdroperoksiidid ei lagune mitte ainult reageerimisel süsivesinikuga, vaid ka ahelmehhanismi kaudu vabade radikaalide mõjul, mis tekivad kütuse süsivesinikest:

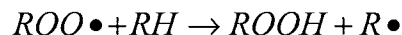
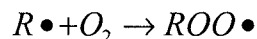
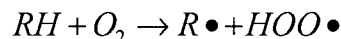


Süsivesinike oksüdeerimise pidurdamiseks või vältimiseks lisatakse diislikütusesse põlevkivist valmistatud lisandit SO-2E. Niisugused ühendid (oksüdeerimise inhibiitorid) on võimelised katkestama oksüdeerimisahelaid reageerimisel tekkivate radikaalide  $\text{R}\cdot$  või  $\text{ROO}\cdot$  hüdroperoksiididega (viimased lõpuks lagunevad).

Leitud seaduspärasused on kooskõlas sellega, et põlevkivi lisand SO-2E kulub ainult reaktsioonides vabade radikaalidega, mis tekivad diislikütuse peroksiidide katalüütilisel ja mittekatalüütilisel lagunemisel [87]. Lisandi lisamine on potentsiaalselt võimeline deaktiviseerima metallpinda ja pidurdama kütuse oksüdeerimisprotsessi [88]. Kõige aktiivsemad on fenool tüüpi lisandid. Lisand SO-2E toimeaineks on ekrapeeritud fenoolsed ja neutraalsed hapnikühendid [89].

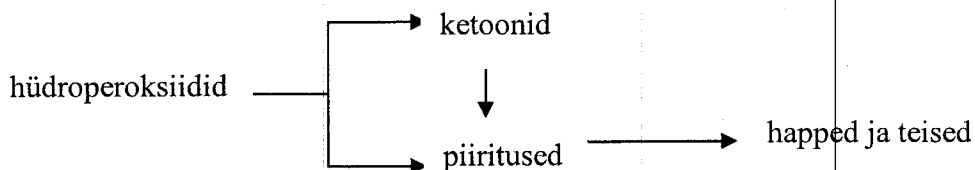
Antioksüdeerimise lisandite toimimise mehhanismi ei saa mõista ilma kütuse süsivesinike oksüdeerimismehhanismi teadmiseta. Kõik süsivesinikud, mis on olemas kütuses, oksüdeeruvad õhu hapniku toimel, moodustades erilisiprodukte, eriti kõrgematel temperatuuridel ja metallide katalüütilisel toimel. Molekulaarse hapniku toimel kulgevate oksüdeerimisprotsesside selgitamiseks olid pakutud erinevad teooriad: peroksiidne, hüdroksüleerimise, dehüdrogeenimise, aldehüüdne ja teised [90]. Kuid mitte ükski neist ei osanud küllaldaselt määral seletada oksüdeerimise iseloomulikke jooni. Selle protsessi täielik seletus sai võimalikuks ainult ahelreaktsioonide õpetuse arenemise tulemusena [91].

Süsivesinike oksüdeerimise mehhanismi kaasaegsete kujutluste aluseks on degeneratiivse hargnemisega ahelreaktsioonide teooria [21]. Kooskõlas selle teooriaga tekivad molekulaarse hapniku juuresolekul süsivesinike oksüdeerimisel vabad radikaalid ja hüdroperoksiidid:

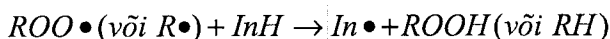


Edaspidi vabad radikaalid  $\text{R}\cdot$  jälle liituvad hapnikuga peroksiidradikaalide moodustamisega jne. Nii kulgeb oksüdeerimise ahelprotsess [63]. Moodustuvad

hüdroperoksiidid lagunevad radikaalideks, mille tagajärjeks on ahelate degeneratiivne hargnemine, või transformeeruvad erinevatesse hapnikühenditesse alljärgneva skeemi järgi:

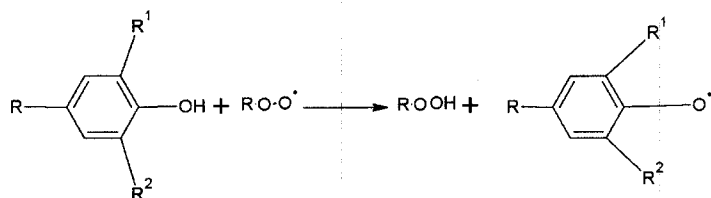


Oksüdeerimisinhibiitorite toimimise mehhanism on lahutamatu seotud oksüdeerimise ahelmehhanismiga ja seisneb selles, et InH inhibiitorid reageerivad radikaalidega  $ROO\bullet$  ja  $R\bullet$ , mille tõttu viimaste kontsentratsioon väheneb, katkestades ahelreaktsiooni, ja oksüdeerimisprotsess aeglustub.



Kütuste oksüdeerimise inhibiitoritena kasutatakse alküülfenoole, amiine, väävel- ja fosforühendeid ning teisi [92]. Lisandi SO-2E saamine on võimalik põlevkiviõli fraktsioonides sisalduva pika külghelaga ( $C_7-C_{12}$ ) fenoolsete ühendite (alküülresortsiinide) ja aromaatsete neutraalsete hapnikühendite tõttu, millel on disperseerivad ja oksüdatsiooni pidurdavad omadused [93].

Alküülfenoolid reageerivad peroksiidradikaalidega ja katkestavad sel viisil oksüdeerimise ahela [94, 95]. Reageerimise esialgsete produktidena on fenoksiradikaalid, mis moodustuvad O—H sideme homolüütilise katkemise teel [96, 97].



Fenoksiradikaalid on stabiilsed ja väheaktiivsed ning seetõttu ei ole võimalised edaspidiseks oksüdeerimisahela tekitamiseks.

Alküülfenoolsete lisandite aktiivsusele avaldab märkimisväärset mõju asendusrühmade ehitus ja nende asend molekulis [98]. Alküül- ja hüdroksüül- rühmade sisseviimine fenoolimolekulisse põhjustab tema antioksideerimise aktiivsuse tõusu, seejuures monoalküülfenoolid on vähem aktiivsed kui dialküülfenoolid [96, 97]. Fenoolidel asendusrühmadega 2. 4. ja 6. asendis on antioksideerimise aktiivsus suurim. Kolme asendusrühmaga fenoolide puhul saavutatakse inhibeerimise aktiivsus tret-butüül- ja teiste tret-alküülrühmade

sisseviimisel 2. ja 6. asendisse. Kuid paraasendis oleva rühma mahu suurenemine põhjustab inhibiitori efektiivsuse vähenemise. Polaarsete asendajate mõju uurimine fenoolimolekulis näitas, et elektronoonorlised asendajad suurendavad inhibiitori aktiivsust, aga elektronaktseptoorsed vähendavad seda [98].

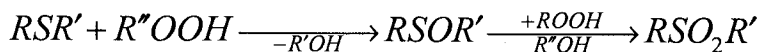
Kuna peroksiidradikaali reageerimine alküülfenoolse lisandi molekuliga toimub homolüütilise sideme O—H katkemisega, siis lisandi efektiivsus on seotud hüdroksüülrühma hapnikul oleva elektroonilise tihedusega: mida kõrgem on elektrooniline tihedus, seda kergemini toimub sideme O—H homolüütiline katkemine ja tulemuseks on alküülfenooli antioksideerimise aktiivsuse suurenemine. Antioksidandid (tüüp A<sub>3</sub>H), millised on põlevkivi lisandi SO-2E koostises, soodustavad hüdroperoksiidide lagunemist, reageerivad peroksiüüdradikaalidega  $ROO\bullet$  ja pidurdavad oksüdeerimist nii olles lisatud enne oksüdeerimise algust kui ka sisseviiduna erinevatel protsessi staadiumidel [62, 99, 100, 101].

Väävli aatomi sisseviimine fenoolse inhibiitori molekulisse tõstab tema aktiivsust. Niisugused inhibiitorid reageerivad radikaalidega ja tänu väävli aatomi olemasolule lagundavad hüdroperoksiidid molekulaarseteks produktideks [102]. Asendatud pürrolidoonkarboonhappe soolad on ka efektiivsed korrosiooni inhibiitorid lisatuna mineraalõlile, plastilistele määrdeõlile ja kütustele [103].

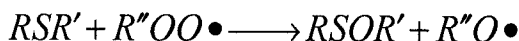
On olemas ka teine radikaali  $ROO\bullet$  ja lisandi molekulide vastastikuse mõjutuse mehhanism, niinimetatud "kleepumise" mehhanism. Vastavalt sellele mehhanismile peroksiidradikaal esmalt "kleepub" lisandi molekuli külge pöörduvas reaktsioonis ja siis moodustunud radikaal-kompleks reageerib järgmise peroksiidradikaaliga:



Oksüdeerimise inhibiitoriteks on ka väävliühendid, mis kuuluvad põlevkivi lisandi SO-2E hulka. Väävlirühmade mõjumise mehhanism on seletatav nende lagundava toimega peroksiididele, mille tagajärjel tekivad stabiilsed molekulid [103]. Näiteks, sulfiidid reageerivad hüdroperoksiididega sulfoksiidide moodustamisega, mis hiljem oksüdeeruvad sulfoonideks:

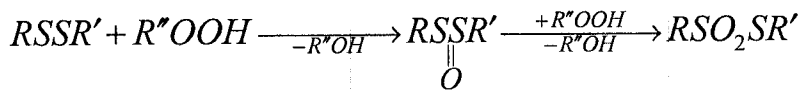


Selgus, et sulfiidid on osaliselt oksüdeeritud peroksiidradikaalide poolt, kuid ilma ahelate katkemiseta [103]:



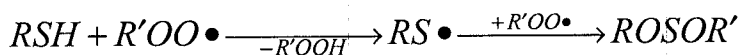
Sulfiidide kulu selles kõrvalreaktsioonis alandab tunduvalt nende inhibeerivat efektiivsust.

Disulfiidid kutsuvad esile ka hüdroperoksiidide lagunemise. Seejuures tekivad vaheproduktidena tiosulfoksiidid, milledest järgneval oksüdeerimisel moodustuvad tiosulfoonid:



Reeglina on arüüdisulfiidid efektiivsemad kui arüülsulfiidid.

Vastupidiselt sulfiididele ja disulfiididele pidurdavad merkaptaanid oksüdeerimise protsessi. Nad reageerivad peroksiiradikaalidega tiaradikaalide moodustumisega, mis on ka võimelised reageerima peroksiidradikaalidega:



Antikorrosiivsete lisandite, mille hulgas on ka põlevkivi lisand SO-2E [83], toime aluseks on kaitsekilede moodustamine metalli pinnal, mis takistab korrosiooniaktiivsete ainete otsesest mõju metallile. Peale selle desaktiveerivad need kiled metalli kui oksüdeerimise katalüsaatorit. Kilede moodustumine on keeruline ja pikaajaline protsess suure hulga erinevate muutumistega; protsessi iseloom, kiirus ja sügavus sõltuvad lisandite ja metalli keemilisest koostisest ning vastastikuse mõjutamise tingimustest. Näiteks on väävlit sisaldavate lisandite puhul on pakutud kolme tüüpilist metallidega reageerimise suunda:

- 1) merkaptiidide, tihapete ja nende soolade tüüpi ühendite moodustumine;
- 2) metallsulfiidide moodustumine;
- 3) lisandi ja metalli kompleksühendite moodustumine.

Paljude väävlit sisaldavate ühendite puhul on võimalik metallidega reageerimise radikaalne mehhanism; on tõestatud ka, et metallide ja polüsulfiidide kolme või rohkem väävli aatomitega vastastikusel mõjustamisel tekivad metallsulfiidid  $Me_xS_y$  tüüpi.

Kile tekkimist antikorrosiivsete väävlit sisaldavate lisandite abil, mis ei lagune radikaalideks, on võimalik seletada doonor-aktseptor tüüpi komplekside moodustumisega väävli aatomi mittejaotatud  $3p^2$  elektronpaari ja metalli aatomite vaba valentsorbitaali olemasolu arvel [91]. Happeliste oksüdeerimise produktide teatatud sisaldusel õlis hakkab kaitsekile lagunema, kuid küllaldase lisandi hulga tingimustes võib lagunenu kaitsekile jälle taastuda [105]. Kaitsekile lagunemise ja taastamise protsessid kulgevad üheaegselt, kuid õlis happeliste produktide kogumisega ja lisandi vähenemisega tõttu kile lagunemise protsess tugevneb. Temperatuur avaldab tunduvat mõju: selle kõrgenemisel kile lagunemine toimub kiiremini.

Fenoolses lisandis olev väävliatom tõstab selle aktiivsust [104]. Niisugused lisandid reageerivad radikaalidega ja tänu väävliatomi olemasolule lagundavad hüdroperoksiidid molekulaarseteks produktideks. Asendatud pürrolidoonkarboonhappe soolad on ka efektiivsed korrosiooni inhibiitorid olles lisandatud mineraalõlile, plastilistele määrdõlile ja kütustele [103].



## 2.6. Järeldused

Kütuste säilitamisel looduslikes tingimustes kulgevad oksüdeerimisprotsessid aeglaselt ja nende kiiruse mõõtmine on problemaatiline. Seepärast kasutatakse oksüdeerimise uurimiseks ekstrapoleerivat kineetilist mudelit. Selle mudeli abil on võimalik kvantitatiivselt hinnata diislikütuses toimuvaid keemilisi muudatusi, võttes arvesse mahutite materjali ja kütuse säilitamise aega. Oksüdeerimisprotsessid diislikütuses, mis on hoitud alumiinium-, teras- ja plastmassmahutites, säilitavad ahela iseloomu ja nende kineetikat kirjeldatakse

Arrheniuse paraboolse võrrandiga:  $\Delta [O_2]^{1/2} = bt$

Kasutades Arrheniuse võrrandit oksüdeerimise kineetilises režiimis, on võimalik kindlaks määrata autooksüdeerimise parameetrit ( $b$ ). Samades oksüdeerimise tingimustes on oksüdeeritavuse määraks diislikütuse autooksüdeerimise parameetri ( $b$ ) muutumise aste sõltuvalt mahutite materjalist, kas alumiiniumist, terasest või plastmassist.

Parameeter ( $b$ ) iseloomustab kütuste autooksüdeerimisprotsessi autokiirenduse tempot. Tema suurust määratakse kui eksperimentaalse sirgjoone kaldenurga tangensi  $\Delta [O_2]^{1/2} - t$  koordinaates. Parameetri ( $b$ ) teadmine lubab võrrelda erinevaid kütuste näidiseid nende kalduvuse poolest autooksüdeerimiseks ning arvutada oksüdeerimise sügavust antud aja jooksul.

Parameetri ( $b$ ) suuruse määramise katsete läbiviimisel on tähtis, et oksüdeerimine kulgeks kineetilises režiimis ja ahelreaktsiooni  $W_{io}$  režiimis, tingimustes, kus hüdroperoksüüdi lagunemine toimub aeglaselt võrreldes tema moodustamise kiirusega.

Teatud ajavahemiku jooksul määratud ( $b$ )-parameeter annab võimaluse iseloomustada standardse kütuse oksüdeerimise protsessi, mis kulgeb kas alumiiniumist, plastmassist või terasest mahutites ning võimaldab ka nähtavale tuua standardse diislikütuse hoidmise paremad tingimused.

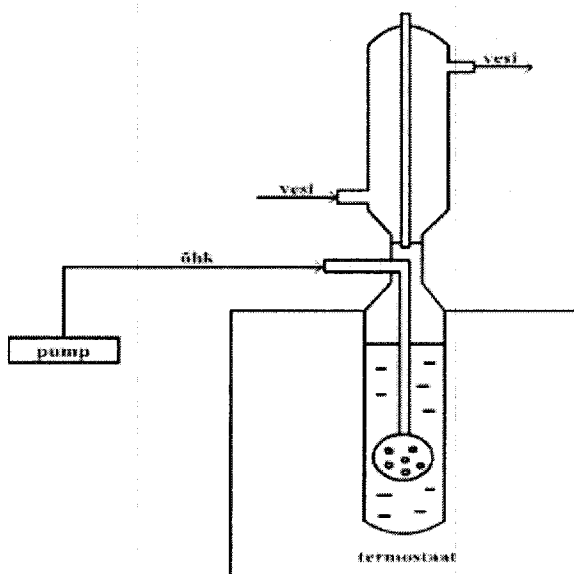
Kineetiliste meetodite muundus võimaldab ka selgitada fenoolset tüüpi lisandite (lisand SO-2E) toimet säilitatavale diislikütusele. Rakendades praktilistele tingimustele, võimaldab see välja töötada kütuste lubatava hoidmise aja prognoosimise meetodikaid, kütustes antioksidantide sisalduse kontrolli meetodeid ja diislikütuse ärakasutamise viise pärast kestvat säilitamise aega.

### 3. Eksperimentaalsete uuringute meetodika

#### 3.1. Üldsätted

Et hinnata diislikütuse hapendumist välistingimustes (õues) ja sisetingimustes (ruumis) alumiiniumist, terasest ning plastmassist valmistatud mahutites, kasutati hapendatud ning lähtediislikütuse näitajate võrdlusmeetodit. Varem toimunud uuringute tulemused näitasid [106], et neeldunud hapniku aktiivsus sõltub initsieriva metalli hulgast, mõju kestusest ja hapendamise temperatuurist. Seepärast viidi kõik uuringud läbi ühesugustes tingimustes. Diislikütuse kalduvus moodustada hapendumissaadusi sõltub alljärgnevatest teguritest: keemiline koostis, hapendamise tingimused ja lisandi katalüütiline aktiivsus [58]. Diislikütuse hapendamise tingimused olid kõikidel katsetel ühesugused ja püsivad: õhu liikumise kiirus, kütuse hulk, hapendamise temperatuur ja hapendamise kestus.

Katsete läbiviimise meetodika oli alljärgnev: kütuse hapendamine ( $300 \text{ cm}^3$ ) temperatuuril  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  viidi läbi õhuhapnikuga reaktsioonikolvis püstjahutiga ja toruga õhu barboteerimiseks. Õhku pumbati kompressoriga läbi kütuse püsiva kiirusega; katse kestis 4 tundi. Diislikütuse oksüdeerumine toimus joonisel 1 näidatud seadisel.



Joonis 1. Diislikütuse hapendamise barbotaazseadise skeem

Diislikütuse hapendumise kalduvuse määramiseks kasutati kvalitatiivse analüüsi meetodeid. Nende olemus oli hapendada kütust teatud tingimustes ja määrata süsivesinike rühmkoostise muutumine, kasutades IP-spektrometriat. Alumii- nium-, teras- ja plastmahuteist võetud diislikütuse termohapendamispüsivuse

hinnang anti standardse diislikütuse ja hapendatud diislikütuse IP-spektrite võrdlemise alusel.

Spektrid saadi IP-spektromeetril "Interspec 2020" (Spektri ulatus  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , resolutsioon  $2 \text{ cm}^{-1}$ )  $0,4 \text{ mm}$  paksuses NaCl-küvetis. Analüüsid teostati TTÜ põlevkivi instituudi akrediteeritud laboratooriumis, mis on sertifitseeritud vastavalt rahvusvahelisele standardile EVS-EN ISO/IEC 17025:2006 „Katse- ja kalibreerimislaborite kompetentsuse üldnõuded (ISO/IEC 17025:2005)”. Vajalike analüüside teostamiseks kasutati seadmeid ja mõõteaparatuuri, mis vastavad katsemeetodite normatiivdokumentides esitatud nõuetele.

Analüüsid viidi läbi vastavalt järgmistele standarditele ja meetoditele:

- ASTM D 5291 - *Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants.*
- IP-spektromeetriline anallüüs teostati spektromeetril – INTERSPEC 2020 the IR version. Spectral range  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , resolution  $2 \text{ cm}^{-1}$ , wavenumber precision  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ , ordinate precision  $0.1 - 0.01 \%T$  [110].
- EVS-EN ISO 3675:2000 – *Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method.*
- EVS-EN ISO 3104:2000 – *Petroleum products – Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity.*
- EVS-EN ISO 6245:2003 – *Petroleum products – Determination of ash.*
- Ultravioletne UV-spektrofotomeetriline meetod [117].
- EVS-EN ISO 3405:2000 – *Petroleum products. Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure.*
- EVS-EN ISO 2719:2003 - *Determination of flash point. Pensky – Martens closed cup method.*
- EVS-EN ISO 4264:2000 – *Petroleum products — Calculation of cetane index of middle- distillate fuels by the four-variable equation.*
- EN ISO 5165:1998 - *Diesel fuels - Determination of ignition quality- Cetane method*
- EN ISO 20846:1998 – *Petroleum products – Determination of sulfur content of automotive fuels- Ultraviolet fluorescence method.*
- EN 12916:2000 – *Petroleum products – Determination of aromatic hydrocarbon rypes in middle distillates – High performance liquid chromatography method with refractive index detection.*
- EN ISO 10370:1995 – *Petroleum products – Determination of carbon residue.*
- EN ISO 1297:2000 – *Petroleum products – Determination of water – Coulometric Karl Fisher titration method.*
- EN 12662:1998 – *Liquid petroleum products – Determination of contamination in middle distillates.*
- EN ISO 2160:1998 – *Petroleum products – Corrosiveness to copper – Copper strip test.*

- EN ISO 12205:1996 – *Petroleum products – Determination of the oxidation stability of distillate fuels.*
- EN ISO 12156-1:2000 - *Diesel fuels – Assessment of lubricity by HFRR.*
- ISO 6618:1997 – *Petroleum products and lubricants – Determination of acid number – Colour-indicator titration method.*

### 3.2. Diislikütuste hapendamise uuringute kineetiline meetod

Diislikütused on segud mitmesugustest süsivesinikest. Seepärast kasutati diislikütuste hapendumise algstaadiumi uuringutel ja stabiliseerimismooduse määramisel kineetilisi meetodeid, mis on välja töötatud hüdrogeniseeritud kütuste hapendamise ja stabiliseerimise uuringuil [58]. Erinevates mahutites paikneva diislikütuse stabiilsuse hinnang anti optilise tiheduse muutumise järgi hapendamisprotsessis. Hapendatud proovide optilise tiheduse kasvu kineetika kinnitab hapniku neeldumist ja diislikütuse termohapendava stabiilsuse langust [52].

Säilitamise ja käitamise tingimustes lahustatud hapniku toimel kogunevad diislikütustesse madalamolekulaarsed hapendumissaadused (hüdroperoksiidid, alkoholid, karbonhapped jt), mis astuvad tihendusreaktsiooni (esterifikatsioonid, kondensatsioonid, polümerisatsioonid) kõrgmolekulaarsete ühendite moodustumisega [107]. Viimased põhjustavad süsteemis setete ja vaigu teket. Setted reostavad kütusefiltreid ja mõjuvad negatiivselt kütuste kõrgsurvepumpade tööle. Mootori töötamisel koguneb vaik pihustite ja sisenemisklappide kuumadele pindadele, mis ebaühtlustab kütuse etteannet ja seetõttu suurendab suitsusust ja heitgaaside mürgisust kõrgemal kütuse kulul.

Diislikütuse hapendamisprotsessi esimeseks saaduseks on peroksiidid, mis seejärel moodustavad mitmesuguseid sügavama hapendamise saadusi [58]. Teiste alkoholide vahesaaduste, karbonüülühendite ja hapete tekkekineetika mõõtmine võimaldab iseloomustada nende käitumise dünaamikat kütuse hapendamisel lahustunud hapnikuga [112].

Kütuste loomuliku säilitamise tingimustes toimuvad hapendumisprotsessid aeglaselt, see nähtub artiklis [113] esitatud analüüside tulemustest. Eri materjalidest valmistatud mahutites (alumiinium, teras, plast) võib diislikütust säilitada temperatuurivahemikus 0÷30 °C pikka aega. Kütus säilitab sellel temperatuuril termohapenduva stabiilsuse. See on tingitud sünteetiliste inhibiitorite olemasolust standardses diislikütuses, mis tõstavad selle hapendumise stabiilsust.

Diislikütuse säilitamisel tavatemperatuuride tingimustes 0÷30 °C on sünteetilise stabilisaatori kulu väike. Seepärast saab eri materjalist mahutites hoitava standardse diislikütuse keemilisi muutusi koguseliselt määrata ühe või teise tähtaja jooksul vaid hapendumise ekstrapoleeritud kineetilisest mudelist lähtudes. Ekstrapoleeritavate parameetrite suurust saab kütustel kergesti mõõta temperatuuridel üle 90 °C. Selleks hapendati erinevatest mahutitest võetud diislikütust õhuhapnikuga 100 °C juures barbotaažkolvis. Optilised näitajad saadi

skaneerimise teel spektrofotomeetril UV/Vis 6045, uurides diislikütuse näidiseid (hapendamisel erineva sügavusega), mis olid asetatud 10 mm paksusega küvettidesse. Võrdlusküvetis kasutati standardset diislikütust vastavast mahutist enne hapendamist. Näidiste spekter (optilise tiheduse  $D$  sõltuvus laine pikkusest  $\lambda$ , nm) pildistati diapsoonis 320–420 nm sammuga 5 nm [61]. Lainepikkuste valik optilise tiheduse võnkumiste kineetika mõõtmiseks tehti eelkatsete tulemuste alusel, mille alusel oksühüdraadid on selles vahemikus optiliselt aktiivsed – märgitakse neeldumise miinimumid ja maksimumid [117]. Diislikütuse proovi oksüdeerumisel on kirjanduse andmeil [52] vastavuses hapniku neeldumise kineetiliste kõverate karakteristikud ja optilise tiheduse kasv UV-spektrites. Kui koostada graafik optilise tiheduse ( $A_{\max}$ ) (neeldunud hapniku kontsentratsioon  $\Delta [O_2]$  (mol/l)) sõltuvusest oksüdeerumisaegast, siis on võimalik leida saadud sirge kaldenurga tangensi kaudu kiiruskonstant ( $b - \text{mol}^{1/2} / \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}$ ), kuna see on antud sirge nurgakoeffitsient.

### 3.3. IP-spektromeetiline meetod diislikütuse hapendumise määramisel

Diislikütuse analüüsiks kasutatakse IP-spektromeetrilist meetodit, mis on üks enam informatiivseid ja tundlikke meetodeid orgaaniliste ühendite keeruliste segude analüüsiks. Naftasaaduste IP-spektrites on nähtaval praktiliselt kõik mitmeatomiliste orgaaniliste molekulide funktsionaalsete rühmade iseloomulikud neeldumisribad piirkonnas

700–2000  $\text{cm}^{-1}$ , mille abil määratakse alifaatsuse aste (mis võimaldab määrata parafiinrühmade osa aromaatsete suhtes); hargnevused – metüül- ja metüleenrühmade suhe (hargnevuse madalad väärtused parafiinsetes struktuurides tähendavad, et naftasaadustes on palju  $n$ -ehitusega parafiinstruktuure. Hüdroperoksiidide ROOH IP-spektrid omavad karakteristikaribasid 830–890  $\text{cm}^{-1}$  juures (peroksiidrühma  $-\text{O}=\text{O}-$  valentsvõnkumised, nõrk neeldumine), 3545–3562  $\text{cm}^{-1}$  (rühma  $\text{H}-\text{O}-\text{O}$  vaba  $\text{H}-\text{O}$  valentsvõnkumised). Karbonüülrühma  $\text{C}=\text{O}$  neeldumisriba sõltub samuti ühenditüübist ja asub piirkonnas 1750–1760  $\text{cm}^{-1}$  (peroksüestrid), 1740–1760  $\text{cm}^{-1}$  (peroksühapped), kahe piigiga 1780–1820 ja 1760–1796  $\text{cm}^{-1}$  (diatsüülperoksiidid). Kombinatsioonilise hajumise spektrites on kõige intensiivsem neeldumisriba piirkonnas 820–900  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{O}-\text{O}$  valentsvõnkumised).

Hapenduvus ( $\text{C}=\text{O}$ ), mis määratakse karbonüülrühmade sisalduse suhtes neeldumisel sagedusel 1740  $\text{cm}^{-1}$  aromaatsete  $\text{C}=\text{C}$ -sidemetesse neeldumisse annab tunnistust diislikütuse hapendumisest õhuga. IP-spektrite analüüsil määratakse optilised tihedused järgmiste funktsionaalsete rühmade jaoks: 1740  $\text{cm}^{-1}$  – hapendatus ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1600  $\text{cm}^{-1}$  – aromaatsed ( $\text{C}=\text{C}$ ); 1380  $\text{cm}^{-1}$  – metüülised  $\text{CH}_3$ ; 720  $\text{cm}^{-1}$  – metüülised  $\text{CH}_2$ . Saadud spektrite järgi mõõdetakse ülalnäidatud piikide optilised tihedused ja kiirendatult hapendatud kütust võrreldakse lähtediislikütusega.

IP-spektromeetriline meetod võimaldab :

- 1) valida võimalikult informatiivne piirkond, kus teatud iseloomulikel sagedustel toimub infrapunase kiirgusenergia neeldumine;
- 2) määrata hapendatud diislikütuste saaduste sisaldus piirkonnas  $1740\text{ cm}^{-1}$  ;
- 3) uurida dünaamilisi protsesse, mis toimuvad hapendumisprotsessides.

IP-spektromeetriline meetod võimaldab kütuseid hapendatavuse osas võrrelda ja selgitada kütuste hapendamise spetsiifikat nendes lahustunud hapniku toimel.

### 3.4. Uuring põlevkivi antioksidandi mõjust diislikütuse stabiliseerimisele initsieeritud hapendamise tingimustes

Teras-, alumiinium- ja plastmahuteis olnud diislikütuse keemilise ja termilise stabiilsuse diferentsiaalhinna alused määrati kütuse kalduvuses moodustada mootoris setteid. Diislikütuse kalduvust nõge tekitada iseloomustab anorgaaniliste lisandite sisaldus (räni-, raud-, alumiiniumoksiidid ja soolad), mis moodustavad nõge ja soodustavad silindri-kolvirühma detailide tihendumist ja abrasiivset kulumist [108].

Põlevkivilisandi SO-2E mõju katsetati lisamisel diislikütusele, mida oli 2 aastat säilitatud alumiinium-, raud- või plastmahuteis. Katsetused teostati diiselmootoriga RICARDO HYDRA. RICARDO HYDRA mootori tehnilised karakteristikud on tabelis 3.

Tabel 3. RICARDO HYDRA mootori tehnilised karakteristikud

Parameetrid	Mõõtühikud	Väärtused
4 taktiline 1 silindriline diiselmootor		
Max pöörlemissagedus	$\text{min}^{-1}$	4500
Mootori töömaht	l	0,45
Võimsus	kW	8

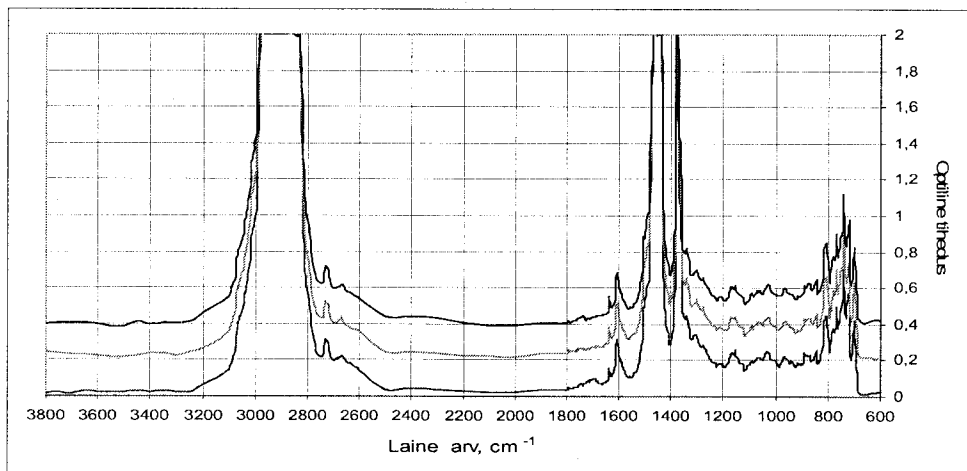
Meetodi olemus seisneb standardse diislikütuse katsetamises, mida säilitatakse erinevates mahutites, ja heitgaaside koostise määramisel – lisandita ja põlevkivilisandi SO-2E lisamisel (0,01 massi%). Mootori stendikatsetused toimusid vastavalt standardi nõuetele [84]. Mootoril mõõdeti [116] väntvõlli pöörlemissagedus piduri kaalu seadme näit, kütuse kulu ja aeg. Seejuures hoiti ettenähtud piirides soojusrežiimi näitajad, jahutusvedeliku ja õli temperatuur. Heitgaaside mõõtmised teostati gaasianalüsaatoril QUINTOX KM 9106.

Stabiliseeriva põlevkivilisandi SO-2E tehnilised nõuded on antud artiklis [114] tabelis 2. Põlevkivilisandi SO-2E elementkoostis (C, H, N, S) mõõdeti analüsaatoril mudeliga ECS 4010 (*flash combustion/chromatographic separation and multi-detector*). Põlevkivilisandiga SO-2E diislikütuse kvaliteedinäitajad saadi diislikütuse standardseid katsetusmeetodeid kasutades.

## 4. Katseuringute tulemused

### 4.1. Standardse diislikütuse IP-spektrid

Standardi nõuetele vastavat diislikütust analüüsiti kõigi kvaliteedinäitajate osas vastavalt Euroopa Standardi EN 590:2004 nõuetele. Diislikütust, mida hoiti alumiinium-, teras- ja plasmahuteis, testiti perioodiliselt. Igal kalendrikuul tehti IP-spektromeetriliselt (joonis 2) kindlaks, et diislikütuse stabiilsus hapendumise osas erinevatest materjalidest mahutites pärast kaheaastast säilitamist ei ole praktiliselt muutunud ehk spektrid on identsed.



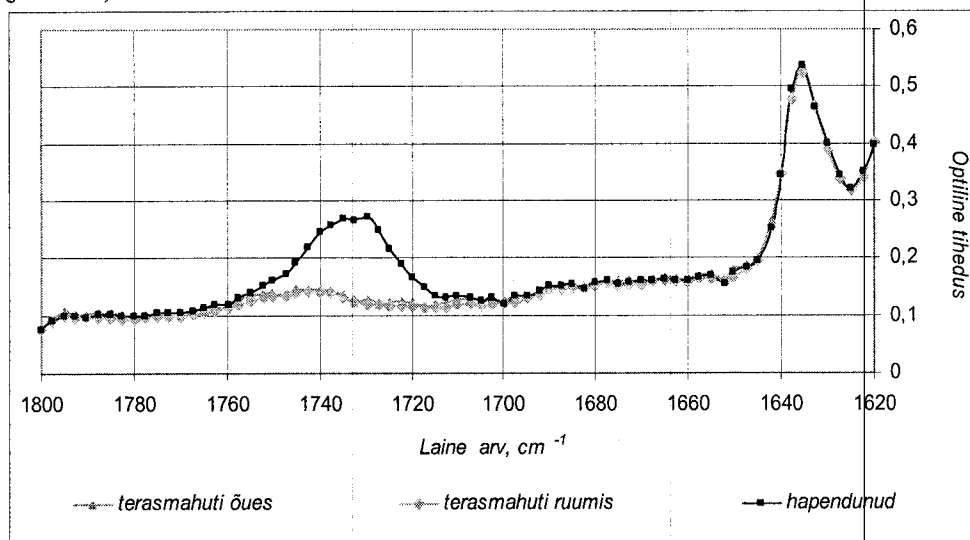
Joonis 2. Standardse diislikütuse säilitamisel IP-spektrid plasmahutis (sinine), alumiiniummahutis (punane) ja terasmahutis (must)

IP-spektritest on näha, et standardne diislikütus koosneb kolmest süsivesinike põhirühmast: alkaanid (parafiinsed süsivesinikud), alküülsükliilised (nafteensed) ja alküülaromaatsed süsivesinikud. Intensiivne neeldumisriba on piirkonnas  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ,  $1455\text{ cm}^{-1}$  ja  $1377\text{ cm}^{-1}$ , mis viitab parafiinsete süsivesinike märgatavale kogusele. Ribad piirkonnas  $1600\text{ cm}^{-1}$  ja  $1640\text{ cm}^{-1}$  tõendavad aroomaatsete ühendite ja olefiinide olemasolu. Puuduvad neeldumisribad hapnikku sisaldavatele ühenditele piirkonnas  $1740\text{ cm}^{-1}$ , mis kuuluvad estrite karbonüülrühmale.

IP-spektri standardses näidises on rida neeldumisribasid, mis on tingitud aroomaatse sideme C—H ( $710$ ,  $760$  ja  $820\text{ cm}^{-1}$ ) võnkumistest ja on seotud C=C sideme aroomaatsete tuuma ( $1460$ ,  $1610\text{ cm}^{-1}$ ) valentsete võngetega. Neeldumisribad  $2870$ ,  $2930$  ja  $2960\text{ cm}^{-1}$  juures annavad tunnistust C—H sidemete olemasolust. Alifaatseid hargnemata struktuure iseloomustab neeldumine  $1380$  ja  $1460\text{ cm}^{-1}$  juures.

## 4.2. Terasmahutist ladustamisel võetud diislikütuse hapendamine

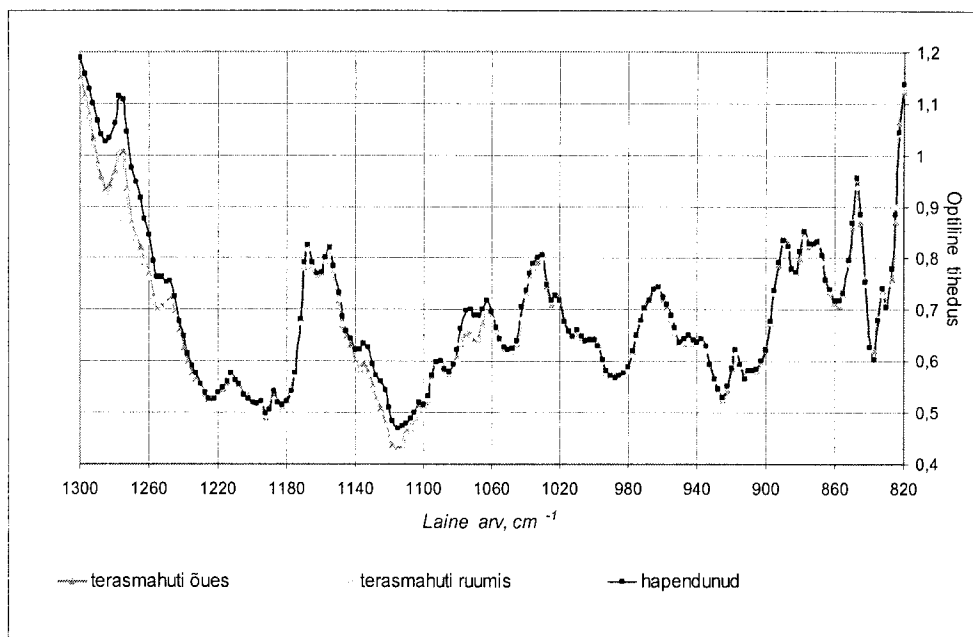
Diislikütuse hapendumissaaduste määramiseks kasutati hapendamise ekstrapolaarset mudelit. Uuriti raua katalüütilist aktiivsust diislikütuse hapendamisel, s.o hüdroperoksiidide kogunemise kineetika diislikütuse hapendumisel möödus initsiaatori juuresolekul. Standardse diislikütuse IP-spektrid terasmahutitest (mahutid olid nii ruumis kui ka õues) ei erine üksteisest ja langevad kokku (joonis 3,4,5). Kuid erinevus tekib katalüütilisel hapendamisel. Diislikütuse katalüütilisel hapendumisel raua juuresolekul saadud (hapendatud proovi) oksüdaadi IP-spektrite uurimine näitas oksüdeerimissaaduste olemasolu (joonis 3).



Joonis 3. Terasmahuteis säilitatud diislikütuse IP-spektrid enne ja pärast initsieritud hapendamist, piirkond 1620–1800 cm<sup>-1</sup>

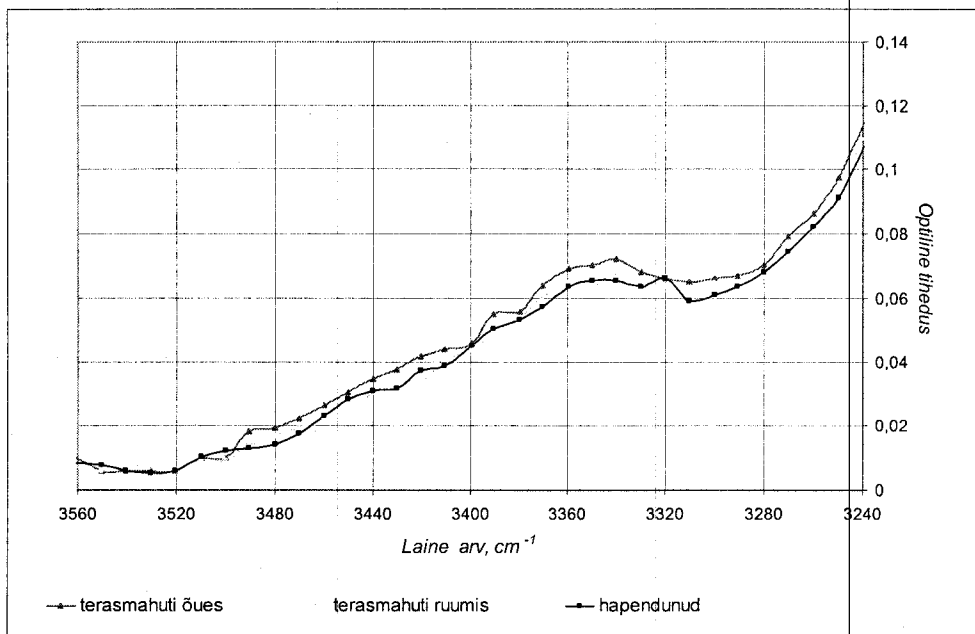
Hapendatud diislikütuse diferentsiaalspektri piirkonnas 1720–1750 cm<sup>-1</sup> avastati küllalt lai riba, mida võib liigitada estrite karbonüülrühmaks. Lähtekütuse diferentsiaalspektris see riba puudub. Neeldumisribade teke piirkonnas 1720–1740 cm<sup>-1</sup> kinnitab seega hapendumissaaduste olemasolu.





Joonis 4. Terasmahuteis säilitatud diislikütuse IP-spektrid enne ja pärast hapendumist, piirkond 820–1300  $\text{cm}^{-1}$

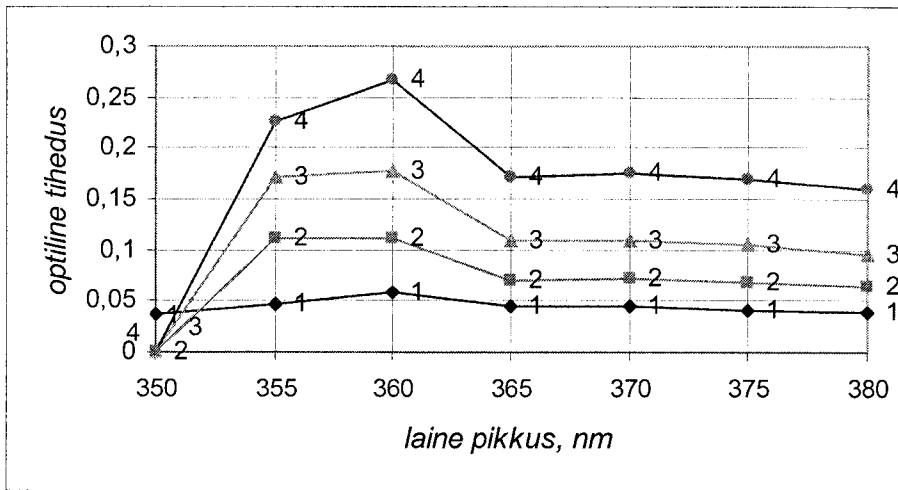
Lai riba 800–1300  $\text{cm}^{-1}$  juures osutab hapnikku sisaldavate struktuuride märgatavale sisaldusele. Selles piirkonnas ilmnevad aromaatsete hapete estrite C=O – rühma (1300÷1250, 1150÷1100  $\text{cm}^{-1}$ ), fenoolide – (1220÷1200  $\text{cm}^{-1}$ ), aromaatsete ja arüülaromaatsete estrite (1270÷1230  $\text{cm}^{-1}$ ) valentsvõnked, aga samuti esmaste, sekundaarsete, tertsiarsete alkoholide ja fenoolide O–H rühmade tasapinnalised deformatsioonvõnked. Terasmahutist võetud diislikütuse hapendatud proovi IP-spekter (joonis 4) piirkonnas 1240÷1270  $\text{cm}^{-1}$  on intensiivsem, kui terasmahutitest (mahutid paiknesid ruumis ja õues) võetud standardse diislikütuse infrapunased spektrid. See viitab sellele, et aromaatsete ja arüülaromaatsete estrite sisaldus diislikütuse hapendatud proovis (oksüdaadis) on suuremad kui standardses diislikütuses.



Joonis 5. Terasmahuteis säilitatud diislikütuse IP-spektrid enne ja pärast hapendamist, piirkond 3240–3600 cm<sup>-1</sup>

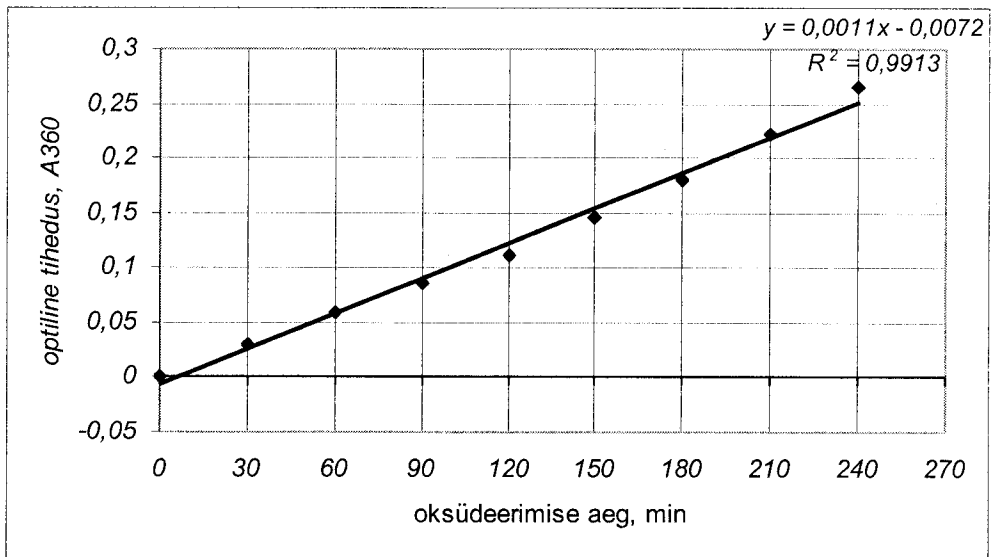
Oksüdaadi IP-spekter (joonised 4, 5) on hapnikku sisaldavate aroomaatsete struktuuride keeruka segu spekter, mida tõendavad O—H rühmade neeldumisribad (3400–3500 cm<sup>-1</sup>, 1030–1250 cm<sup>-1</sup>), aga samuti riba 3380 cm<sup>-1</sup> juures, mis on tingitud assotsieerunud hüdroperoksiidrühma fragmendi O—H valentsetest võngetest. Samas oksüdaadi ja terasmahutis hoitud standardse diislikütuse IP-spektrid piirkonnas 3240–3600 cm<sup>-1</sup> (joonis 5) ei oma erilisi erinevusi ja katavad üksteist, s.o optilise tiheduse kõikumised on mõõteriista vea piirides ning see spektri piirkond ei sobi võrdlevaks analüüsiks.

Terasmahutist võetud diislikütuse hapendamise kineetika uuringud 100 °C juures viidi läbi näidiste spektraalse skaneerimisega pärast hapendamise iga tundi. UV-spektrofotomeetril ja saadi neeldumisspektrid (absorptsioonispektrid) piirkonnas 320–420 nm (joonis 6). Läbiviidud analüüsides tulemused osutasid lähtediislikütuse ja hapendatud kütuste spektrite erinevustele neeldumise maksimumidel  $\lambda = 360$  nm (joonis 6).



Joonis 6. Terasmahutis säilitatud eri sügavusteni hapendatud diislikütuse neeldumisspektrid hapendamisel: 1–1 tund, 2 – 2 tundi, 3 – 3 tundi, 4 – 4 tundi

$\lambda = 360$  nm juures koostati sõltuvus optilise tiheduse kõikumistest, olenevalt hapniku neeldumisaegast (joonis 7). Maksimum optilise tiheduse võnkeid esines  $\lambda = 360$  nm juures.

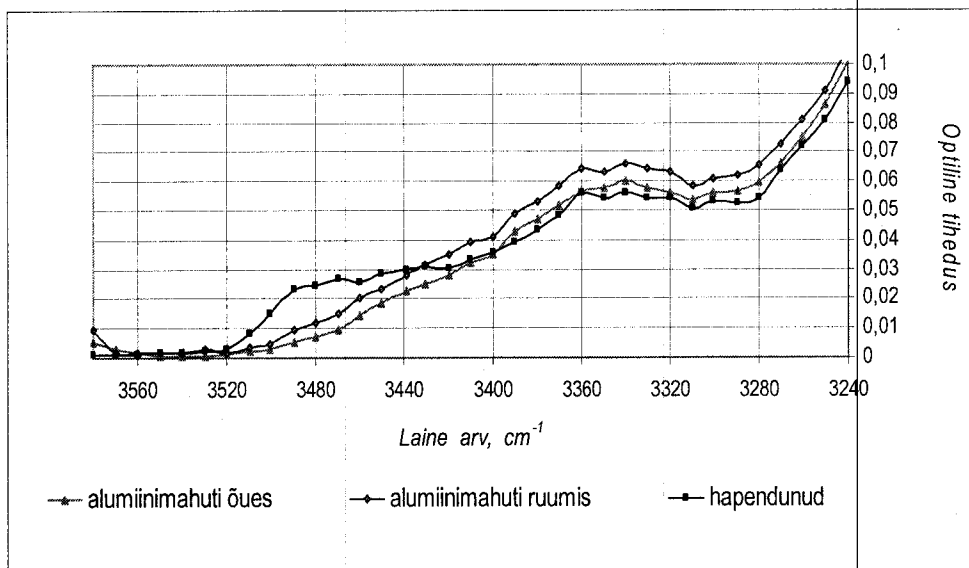


Joonis 7. Terasmahutis säilitatud diislikütuse hapendamise kineetika  $\lambda = 360$  nm juures

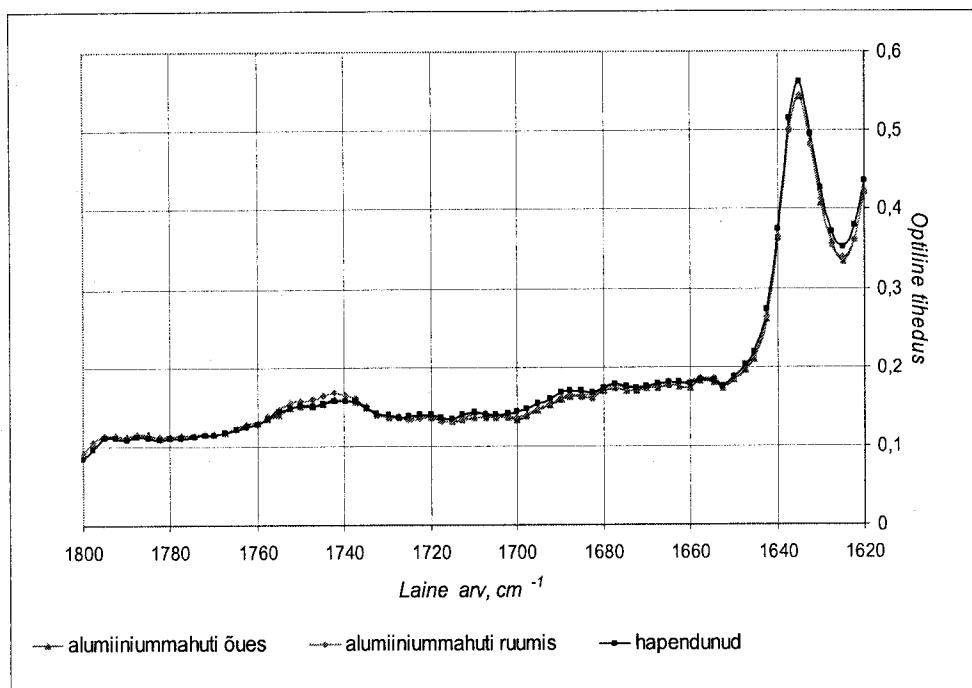
Terasmahutist võetud diislikütuse hapendamise kineetikat kirjeldatakse optilise tiheduse joonsõltuvusena ajas. Parameeter  $b$ , iseloomustab uuritud kütuseproovide isehapendumisaktiivsust ja on leitud eksperimentaalse sirge ja abstsissitelje vahelise kaldenurga tangensina koordinaatides. Optiline tiheduse hapendumisaeg, muutub sõltuvalt hapniku neeldumise astmest, kuna hapniku neeldumise kineetiliste kõverate ja kütuse optilise tiheduse muutumise liik on sarnane [52]. Parameetri  $b$  (isehapendumisaktiivsus) suurus terasmahutis hoiustatud diislikütusel on 0,0011 (joonis 7).

### 4.3. Alumiiniummahutist ladustamisel võetud diislikütuse hapendamine

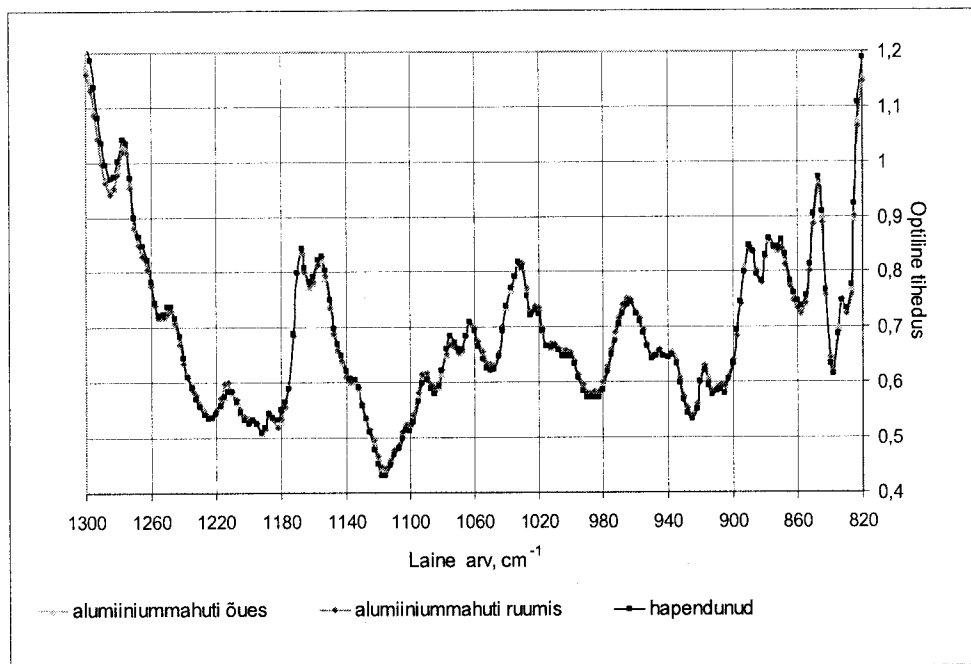
Et määrata alumiiniummahutis hoitud diislikütuse katalüütilise hapendamise saadusi, viidi läbi hapendamine identsetes tingimustes. Tehti IP-spekter ja võrreldi seda standardse diislikütuse spektriga. Võrreldes oksüdaadi ja alumiiniummahutitest (mahutid olid nii ruumis kui ka õues) võetud diislikütuste IP-spektreid võib öelda, et need on võrreldavad kõigis spektri osades (joon. 8, 9, 10).



Joonis 8. Alumiiniummahuteis säilitatud diislikütuse IP-spektrid enne ja pärast hapendumist, piirkond  $3240-3600\text{ cm}^{-1}$



Joonis 9. Alumiiniummahuteis säilitatud diislikütuse IP-spektrid enne ja pärast hapendamist, piirkond 1620–1800  $\text{cm}^{-1}$



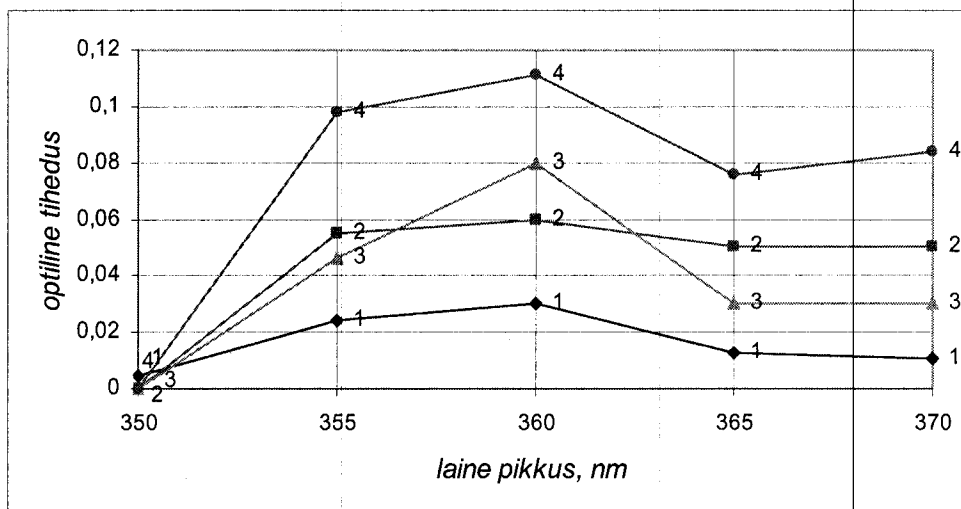
Joonis 10. Alumiiniummahuteis säilitatud diislikütuse IP-spektrid enne ja pärast hapendamist, piirkond 820–1300  $\text{cm}^{-1}$

Oksüdaadi ja alumiiniummahutis hoitud standardse diislikütuse IP-spektritel (joonised 8, 9, 10) pole erilisi erinevusi ja need katavad üksteist, st optilise tiheduse kõikumised on mõõtevea piirides. See osutab alumiiniummahutis säilitatud diislikütuse kõrgele termohapendumisvõimele.

Initseeritud oksüdatsiooniproductide väike saagis neeldunud hapniku kohta on seotud pikaajalisel hoidmisel säilinud lisandite inhibeeriva toimega, erinevalt terasmahutitest, kus need lisandid on aja jooksul ära kulunud, sest nagu eelpool näidatud, toimuvad seal hapendumisprotsessid intensiivsemalt.

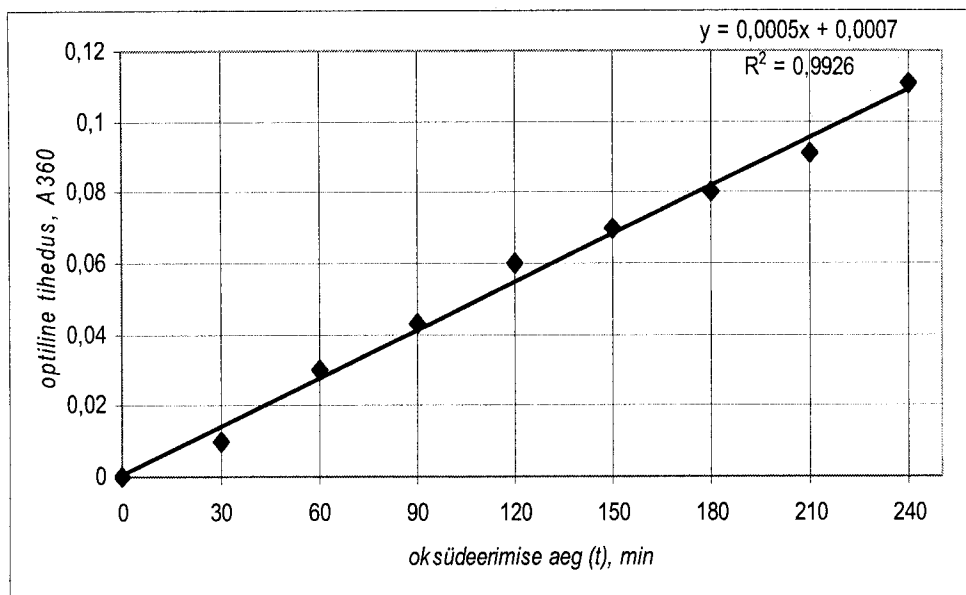
Kütuste hapendamine metalliühendite juuresolekul kulgeb omainsieeritud ahelreaktsiooni järgi, mille järgnemises osalevad alküül- ja peroksiidradikaalide ahelad ja toimub ahela katkemine biomolekulaarse reaktsiooni järgi [58]. See viitab alumiiniumi väiksemale aktiivsusele rauaga võrreldes. Suurim katalüütiline aktiivsus diislikütuse hapendamisel on rauaühenditel. Samas tuleb veel silmas pidada, et metalliline alumiinium moodustab kokkupuutes õhuga pinnale tugeva ja inertse alumiiniumoksiidi kihi, mis ei lase kütust otsekokkupuutesse metallilise alumiiniumiga ja seega ei lase selle katalüütilisel aktiivsusel ilmneda.

Alumiiniummahutis säilitatud diislikütuse näidise hapendamisel täheldatakse siiski kütuse optilise tiheduse teatud kasvu  $\lambda = 360$  nm ( $A_{360}$ ) juures.



Joonis 11. Alumiiniummahutis säilitatud diislikütuse (mis on hapendatud erineva sügavusega) neeldumisspektrid hapendumise kestusega: 1–1 tund, 2–2 tundi, 3–3 tundi ja 4–4 tundi

$\lambda = 360$  nm juures koostati sõltuvus optilise tiheduse kõikumistest, olenevalt hapniku neeldumisajast (joonis 12).



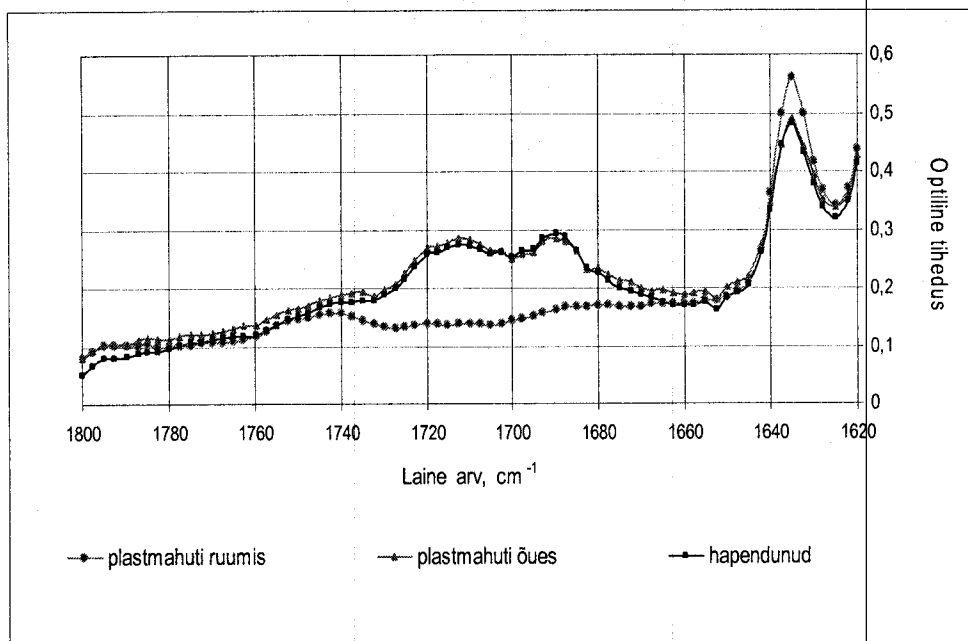
Joonis 12. Alumiiniummahutis säilitatud diislikütuse hapendumise kineetika  $\lambda = 360$  nm juures

Alumiiniummahutis säilitatud diislikütuse hapendumise kineetika  $\lambda = 360$  nm juures kirjeldab optilise tiheduse joonsõltuvust ajas. On kindlaks tehtud, et hapniku neeldumise ja absorptsiooni kasvu kineetiliste kõverate iseloom diislikütuse proovi hapendamisel on sarnane. Seepärast võib hapendumisaktiivsust iseloomustava parameetri (b) põhjal otsustada, kus hapendumine on kiirem.

Alumiiniummahutist võetud diislikütuse parameeter (b) (isehapedumisaktiivsus) on 0,0005 (joonis 12) on 2,2 korda väiksem kui terasmahutis hoitud diislikütuse analoogiline näitaja.

#### 4.4. Plastmahutist ladustamisel võetud diislikütuse hapendamine

Plastmahutist võetud diislikütuse näidise hapendamisel (mahuti oli õues) tehti kindlaks hapendumissaaduste tekkimine valguskiirte toimetel. Diislikütuse oksüdaati analüüsi spektromeetril ja IP-spektrit võrreldi standardse diislikütuse spektriga. Spektril (joonis 13) piirkonnas  $1670\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$  on näha lai riba märgatavat erisust hapendatud diislikütuse spektrist, mis on seotud C=O võnkumistega  $1700\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$  juures. Ruumis asunud plastmahutis hoitud kütuses ülalnimetatud ribad praktiliselt puuduvad, mis näitab, et seal hapendumist pole toimunud.



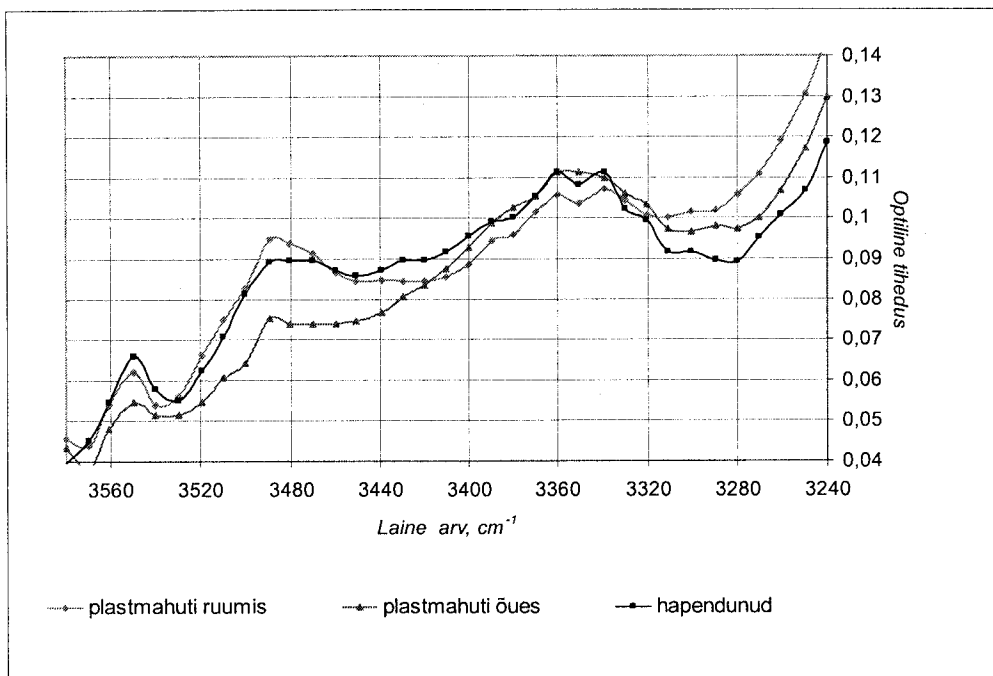
Joonis 13. Plastmahuteis säilitatud diislikütuse IP-spektrid enne ja pärast hapendamist, piirkonnas 1620–1800  $\text{cm}^{-1}$

Võrreldes plastmahutis paikneva standardse diislikütuse IP-spektrit (mahuti paikneb õues) kunstlikult hapendatud diislikütuse IP-spektriga, võib täheldada, et piirkonnas

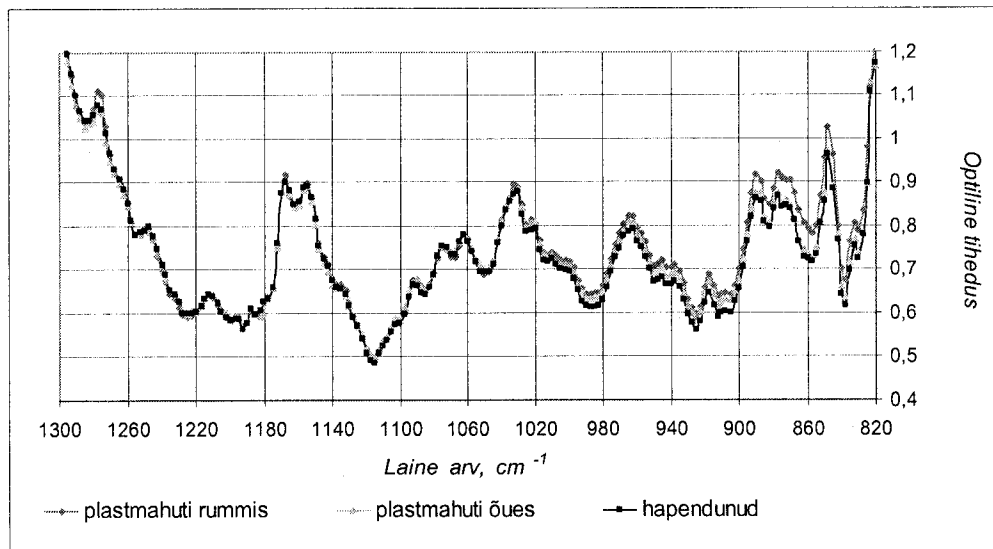
1670–1740  $\text{cm}^{-1}$  langevad spektrid kokku. See viitab karbonhapete ja ketoonide, samuti estrite olemasolule 1690  $\text{cm}^{-1}$  juures. Samad rühmad C=O on konjugeeritud aromaatses rõngas piirkonnas 1680–1700  $\text{cm}^{-1}$ . Võib märkida, et hapendumisprotsessi kaasati olefiinrühmad (–C=C–), piirkond 1635  $\text{cm}^{-1}$ , nende hulk vähenes märgatavalt.

Pärast hapendamist näitas diislikütuse IP-spekter hapnikusisaldusega struktuuride vähe märkimisväärset olemasolu, millest kõnelevad assotsieeritud hüdroperoksiidrühma fragmendi O–H valentskõikumised piirkonnas 3500–3540  $\text{cm}^{-1}$ . Oksüdaadi ja plastmahutis hoitud standardse diislikütuse IP-spektritel (joonis 14, 15) ei ole olulisi erinevusi ja need katavad üksteist, s.t optilise tiheduse kõikumised on mõõtevea piires.





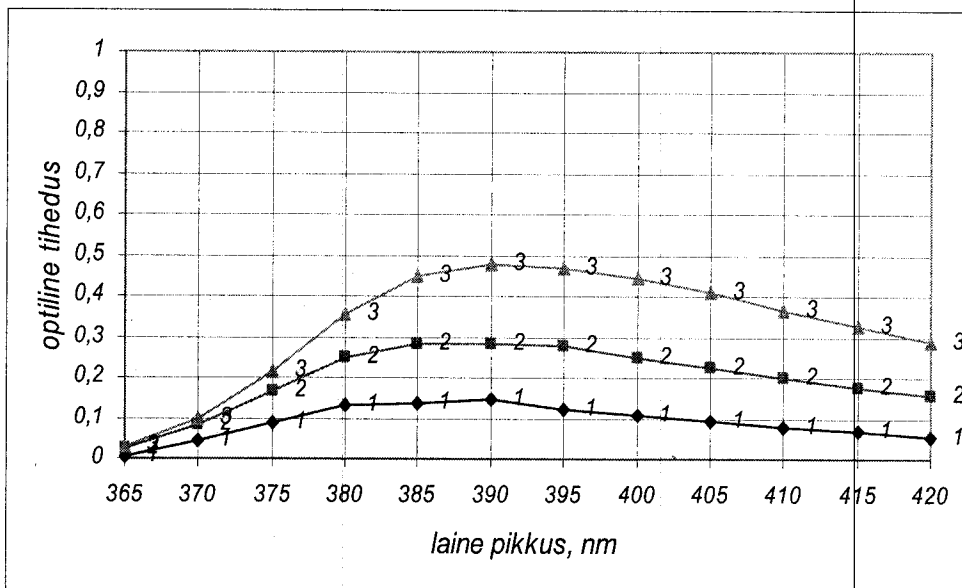
Joonis 14. Plastmahuteis säilitatud diislikütuse IP-spektrid enne ja pärast hapendamist, piirkonnas 3240–3600  $\text{cm}^{-1}$



Joonis 15. Plastmahuteis säilitatud diislikütuse IP-spektrid enne ja pärast hapendamist, piirkonnas 820–1300  $\text{cm}^{-1}$

Uuringu tulemused hapniku neeldumise kineetikast plastmahuteis paikneva diislikütuse hapendamisel optilise tiheduse samaaegse registreerimisega on esitatud joonisel 16.

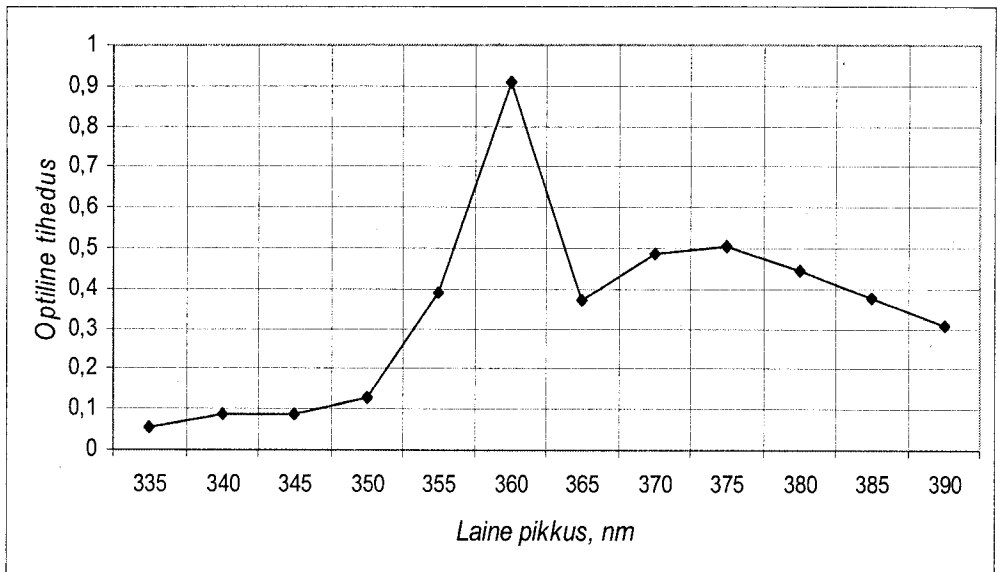
Plastmahutis oleva diislikütuse pikaajalisel hapendamisel 100 °C juures on märgata lähtekütuse ja hapendatud proovi spektri erinevust: hapendatud proovide neeldumisspektrites nihkusid maksimumid 30 nm võrra pikalainelisse piirkonda. Seejuures plastmahutis olnud diislikütuse hapendatud proovides on neeldumismaksimumid märgata  $\lambda = 390$  nm juures. On kindlaks tehtud, et —OH, —O—CH<sub>3</sub>, tüüpi asendajate sisseviimisel kondenseeritud aromaatsesse süsteemi, mille ilmumine kütuste hapendamisel on tõenäoline, põhjustab neeldumismaksimumi nihet pikalainelisse piirkonda 15÷30 nm [117]. Seda on märgata plastmahutis olnud diislikütuse hapendamisel, mis asus õues (joonis 16).



Joonis 16. Plastmahutis säilitatud diislikütuse kunstliku eri sügavusega hapendamise neeldumisspektrid hapendamise kestusel: 1–1 tund, 2–2 tund, 3–4 tundi

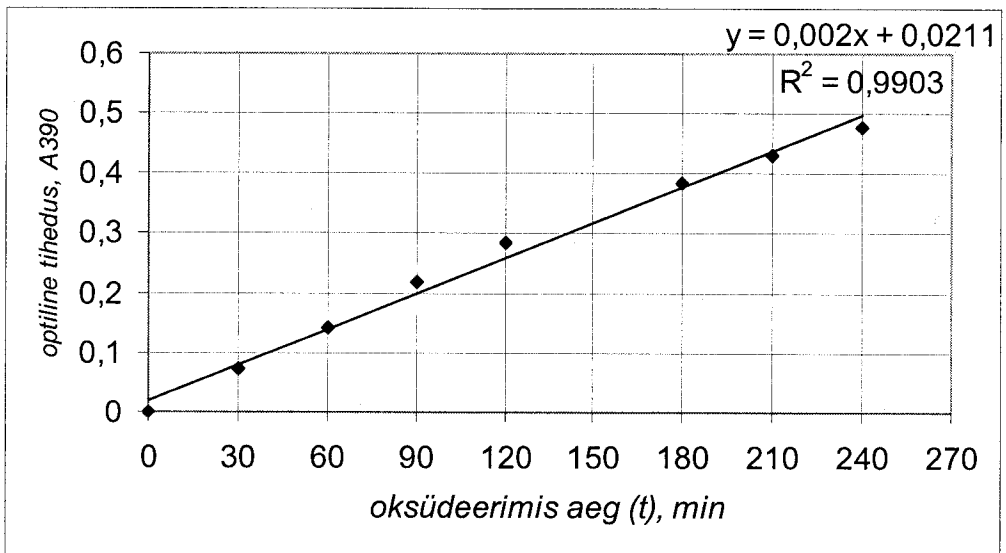
Õues plastmahutis hoitud diislikütuse näidises on märgata optilise tiheduse intensiivset kasvu  $\lambda = 360$  nm ( $A_{360}$ ) juures (joonis 17). Hapniku kineetiliste neeldumiskõverate iseloom ja optilise tiheduse ( $A_{360}$ ) kasv on seotud vaigu tekke intensiivsusega [52].

Õues olnud plastmahutis sisaldunud diislikütuse spektri uuringud näitasid erinevust ruumis olnud plastmahuti diislikütuse suhtes. Seejuures on märgata absorptsiooni maksimaalset kasvu 360 nm juures (joonis 17).



Joonis 17. Diislikütuse neeldumisspekter pärast 2 aastat säilitamist plastmahutis õues

On koostatud kineetiline sõltuvus absorptsioonil  $\lambda=390$  nm ( $A_{390}$ ) juures – hapniku neeldumine sõltuvalt hapendamisajast (joonis 18).



Joonis 18. Plastmahutis säilitatud diislikütuse hapendumise kineetika  $\lambda=390$  nm juures

Diislikütuse plastmahutist hapendamise kineetikat kirjeldatakse optilise tiheduse joonsõltuvusena ajas. Diislikütuse parameeter (b) (isehapendumisaktiivsus) õues

säilitatud plastmahutist on 0,002 (joonis 18), mis on suurem kui terasmahutis hoitud kütuse puhul, rääkimata alumiiniummahuti analoogselt väärtusest.

#### 4.5. Põlevkivilisandi SO-2E uurimine standardse diislikütuse stabiliseerimiseks initsieeritud hapendamise tingimustes

Metallid ja nende soolad katalüüsivad diislikütuse süsivesiniku hapendumist. Seoses sellega uuriti põlevkivilisandi SO-2E mõju diislikütuse stabiliseerimiseks [111]. Põlevkivilisandi SO-2E inhibeeriva toime tõhususe hindamiseks kasutati tegurit, mis väljendab hapendumisaktiivsuse parameetri suhet lisandiga ja ilma. Põlevkivilisandi SO-2E elementkoostis on esitatud tabelis 4.

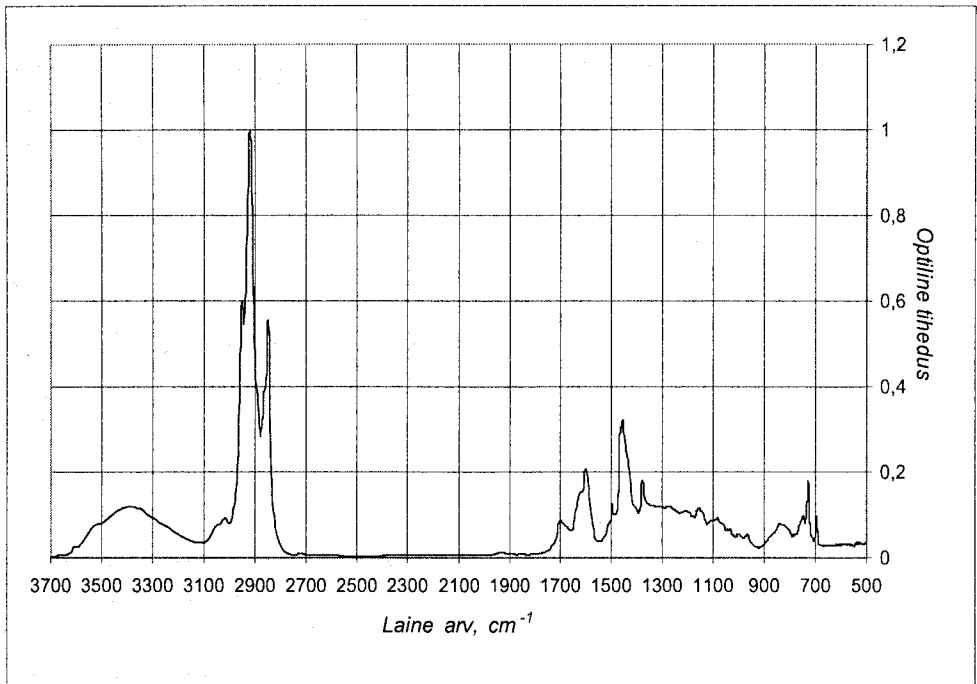
Tabel 4. Põlevkivilisandi SO-2E elementkoostise massi%

Lämmastik, N	Süsinik, C	Vesinik, H	Hapnik, O	Väävel, S
< 0,75	82,0	9,3	7,25	0,7

Põlevkivilisandis SO-2E on fenoolid (joonis 19), mis on näha laiast ribast neeldumismaksimumiga  $3400\text{ cm}^{-1}$  juures. Riba  $1630\div 1600\text{ cm}^{-1}$  juures võib ka arvata fenoolide juurde (fenoolide aromaatses tuuma võnked).

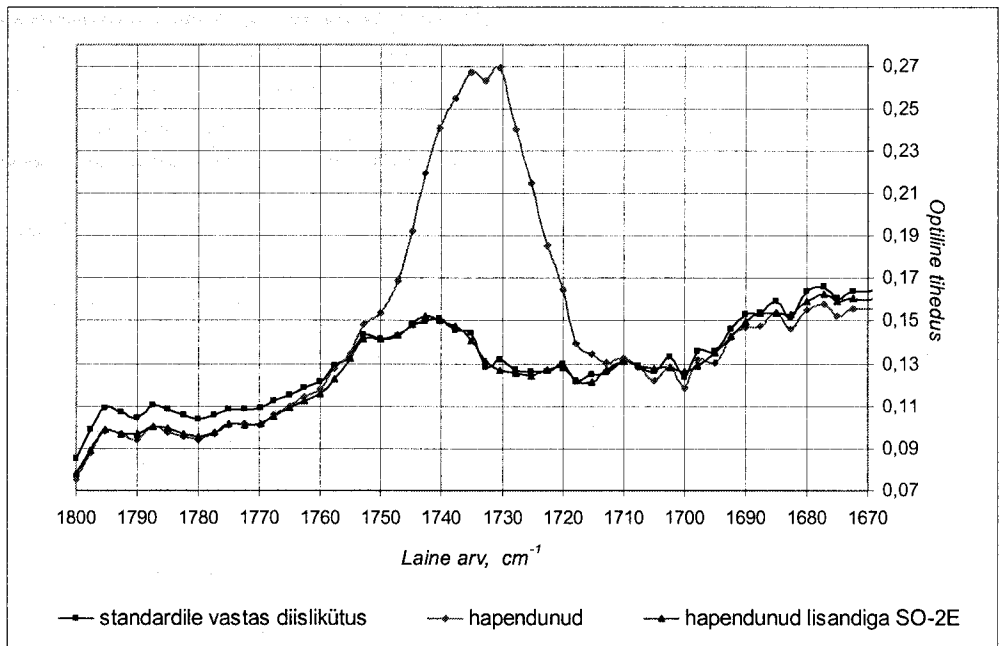
Põlevkivilisandis SO-2E on märgitav väikese koguse aromaatses aine juuresolek, mis on näha nõrgas teravast piigist  $1494\text{ cm}^{-1}$  juures ja kahest piigist  $730$  ja  $695\text{ cm}^{-1}$  juures (aromaatses vesiniku tasapinnavälise võnkumiste piirkond), mida võib omistada monoasendatud aromaatses tuumadele. Neeldumisriba piirkonnas  $2800\div 3000\text{ cm}^{-1}$  kuulub vesiniku valentsvõnkumiste hulka.  $\text{CH}_2$ -rühmad  $2925\text{ cm}^{-1}$  juures,  $\text{CH}_3$ -rühmade antisümmeetrilised võnkumised  $2955\text{ cm}^{-1}$  juures ja sümmeetrilised  $2850\text{ cm}^{-1}$  viitavad erineva struktuuriga alkaanide olemasolule.

Neutraalsetele hapnikühenditele kuuluvad signaalid piirkonnas umbes  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Piigid  $1470\text{ cm}^{-1}$  ja  $1370\text{ cm}^{-1}$  juures – nende põhjuseks on küllastatud süsivesinike sidemete C—H deformatsioonivõnked.

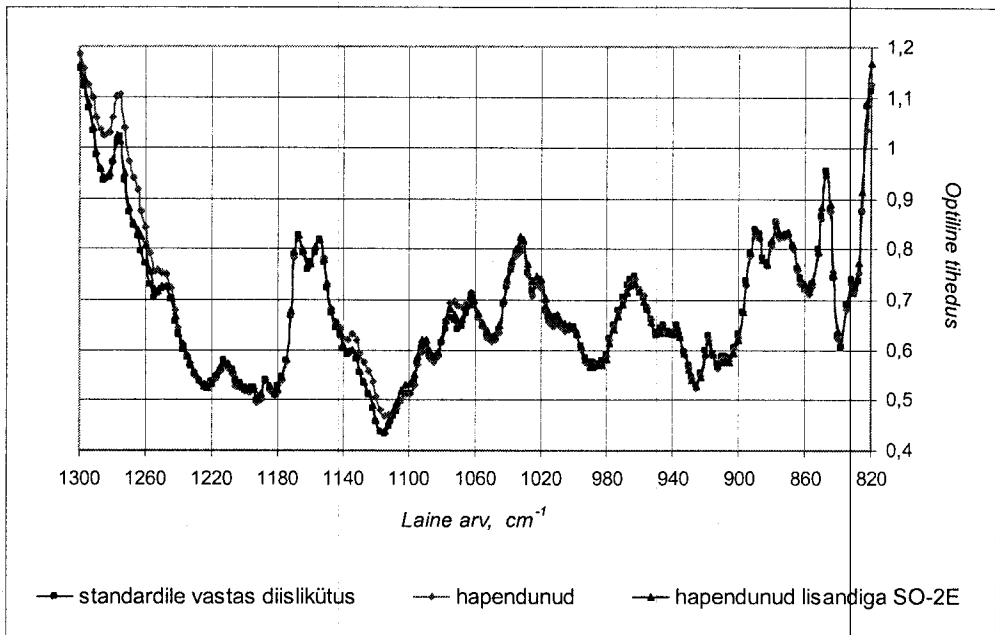


Joonis 19. Põlevkivilisandi SO-2E IP-spekter

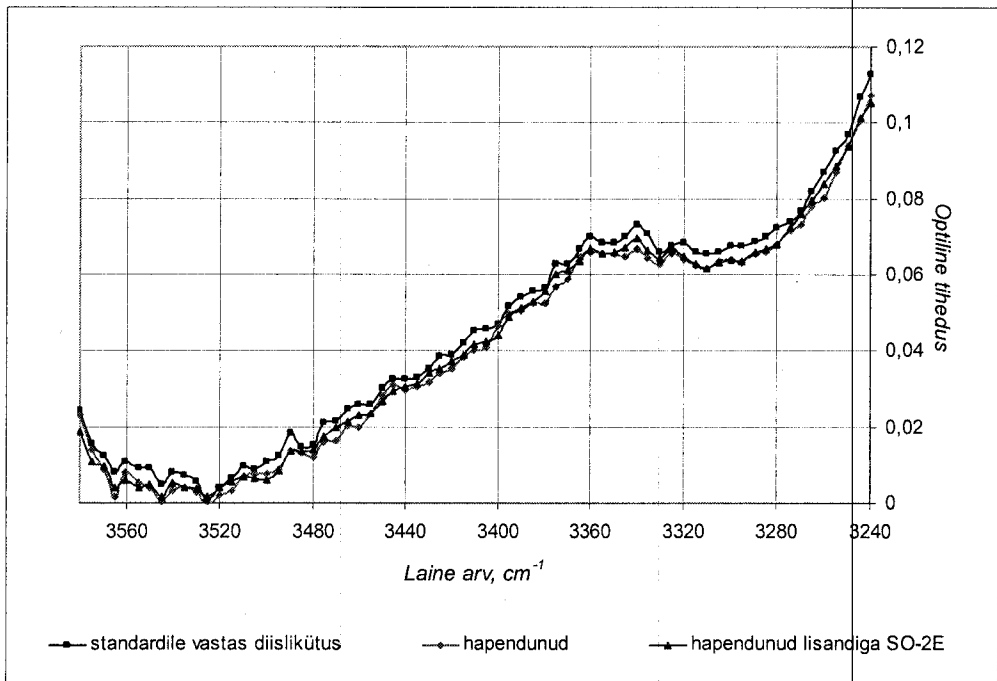
0,01 massi% põlevkivilisandist viidi diislikütusesse ja see pidurdas tõhusalt hapendumisprotsessi. See nähtub IP-spektritest joonistel 20, 21 ja 22.



Joonis 20. Terasmahutis säilitatud diislikütuse IP-spektrid: standardne enne hapendamist, pärast hapendamist, hapendatud lisandiga SO-2E

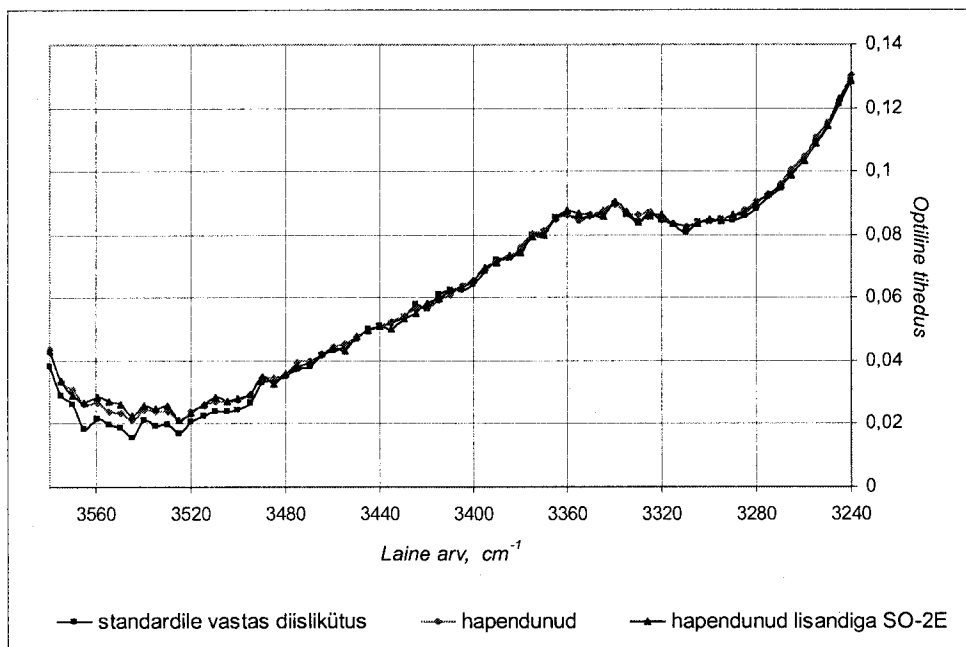


Joonis 21. Terasmahutis säilitatud diislikütuse IP-spektrid: standardne enne hapendamist, pärast hapendamist, hapendatud lisandiga SO-2E



Joonis 22. Terasmahutis säilitatud diislikütuse IP-spektrid: standardne enne hapendamist, pärast hapendamist, hapendatud lisandiga SO-2E

Lisandi viimine süsteemi, mis sisaldab diislikütust + hapnikku + alumiiniumi kutsub esile pika induktiooniperioodi ja peatab diislikütuse hapendamise protsessi. Alumiiniummahutis säilitatud standardse diislikütuse ja hapendatud lisandiga SO-2E IP-spektrid ei oma erilisi erinevusi ja katavad üksteist, s.o optilise tiheduse kõikumised on mõõteriista mõõtmisvea piirides. Katsetustel saadud IP-spektrid on näidatud joonistel 23, 24 ja 25.

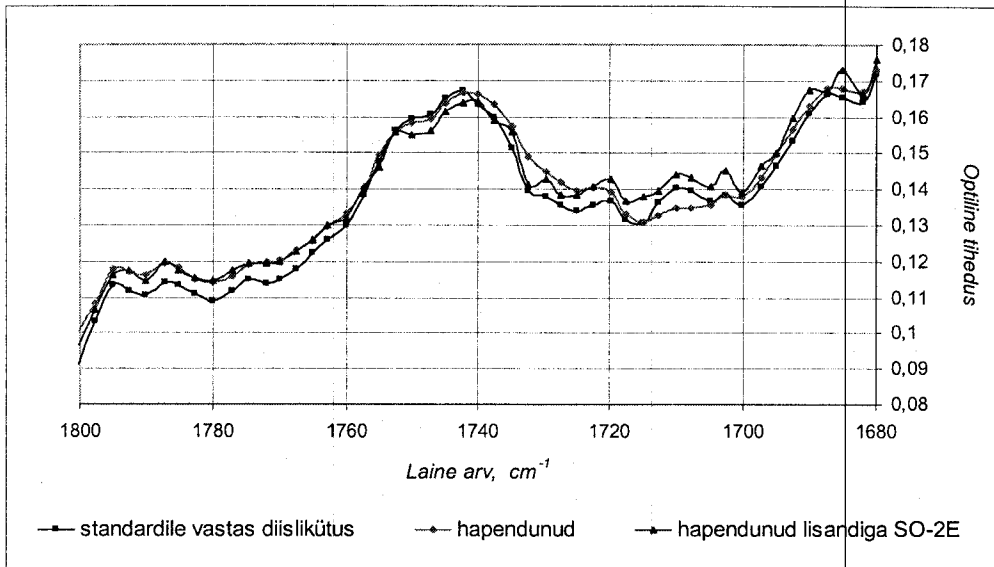


Joonis 23. Alumiiniummahutis säilitatud diislikütuse IP-spektrid: standardne enne hapendamist, pärast hapendamist, hapendatud lisandiga SO-2E

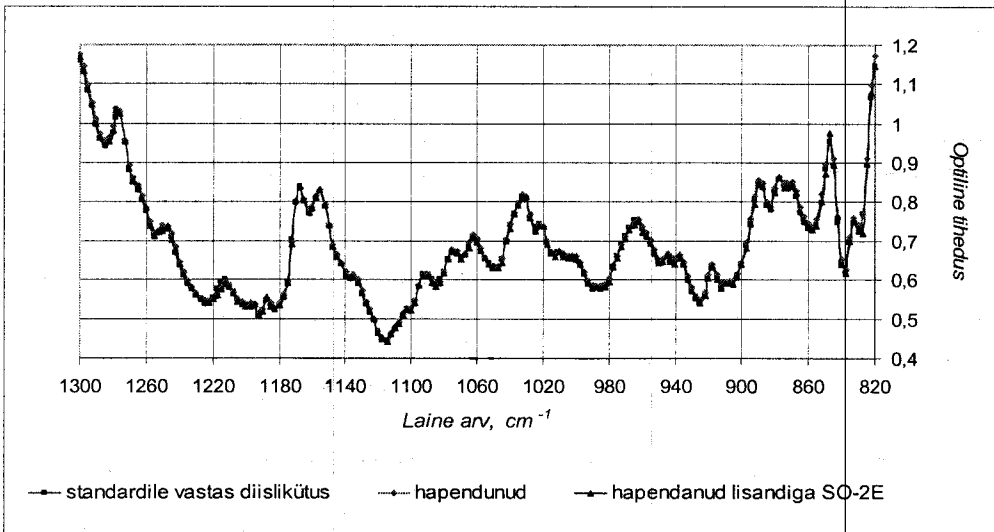
Diferentsiaalsete IP-spektrite uurimine diislikütusele lisatud põlevkivilisandiga SO-2E ei erinenud standardsest diislikütusest. IP-spektromeetrilised tulemused olid iseloomulikud tuntud hapendusinhibiitoritele, näiteks fenoolidele.

Tuleb märkida, et diislikütus koos põlevkivilisandiga SO-2E ei oksüdeeru, mis on nähtav.

IP-spektritest (joonis 24), kus puudub karbonüülrühma neeldumise riba 1725 cm<sup>-1</sup>. See on seletatav sellega, et diislikütuse termooksüdeerimise stabiilsus koos põlevkivilisandiga on kõrgem võrreldes standardse diislikütusega.



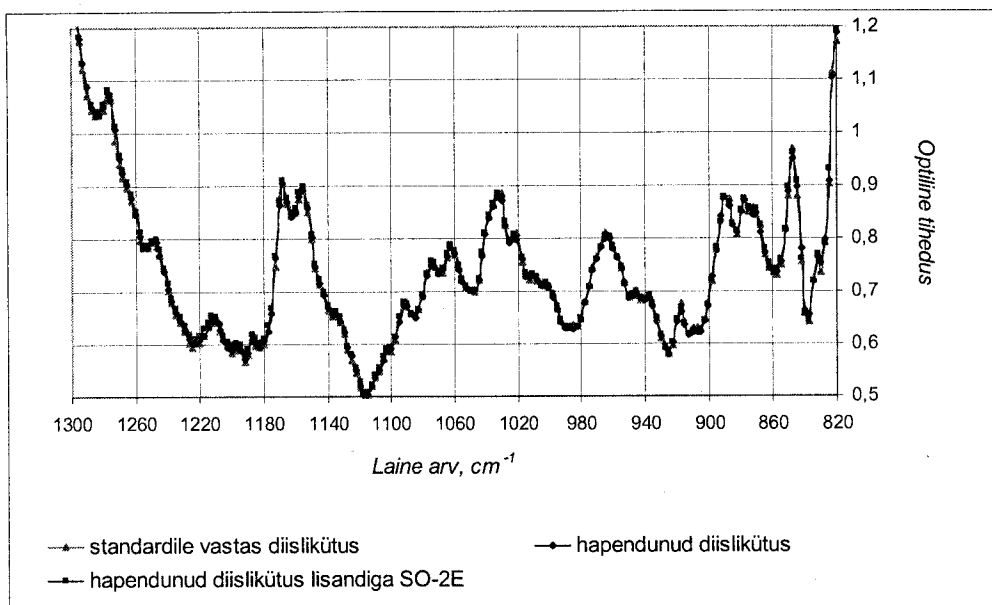
Joonis 24. Alumiiniummahutis säilitatud diislikütuse IP-spektrid: standardne enne hapendamist, pärast hapendamist, hapendatud lisandiga SO-2E



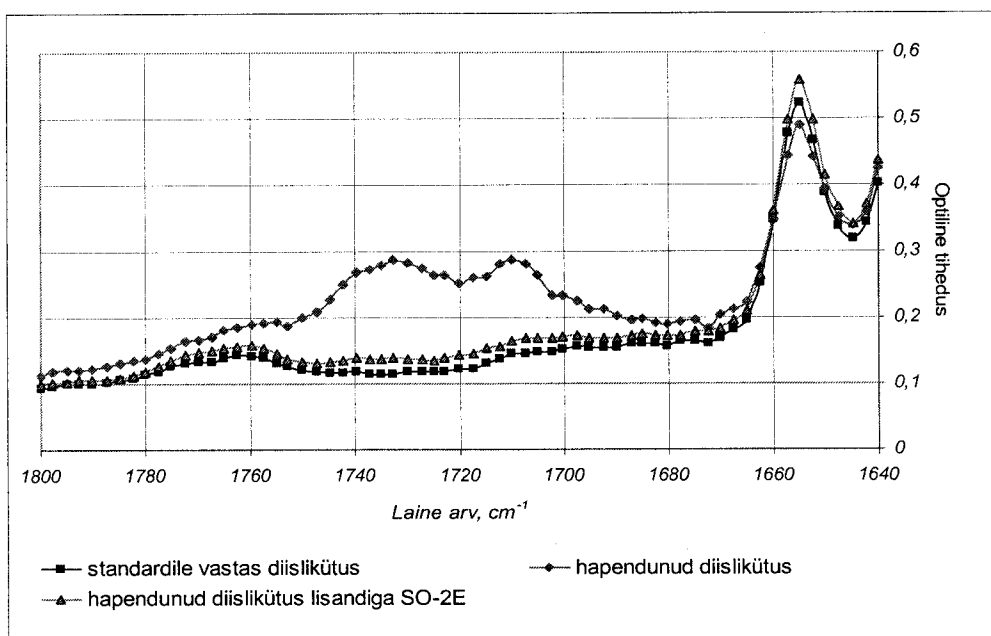
Joonis 25. Alumiiniummahutis säilitatud diislikütuse IP-spektrid: standardne enne hapendamist, pärast hapendamist, hapendatud lisandiga SO-2E

Plastmahutis säilitatud standardse diislikütuse ja hapendatud lisandiga SO-2E IP-spektritel ei ole eralisi erinevusi ja katavad üksteist, s.o optilise tiheduse kõikumised on mõõtevea piirides. Katsetel saadud IP-spektrid on näidatud joonistel 26, 27 ja 28.





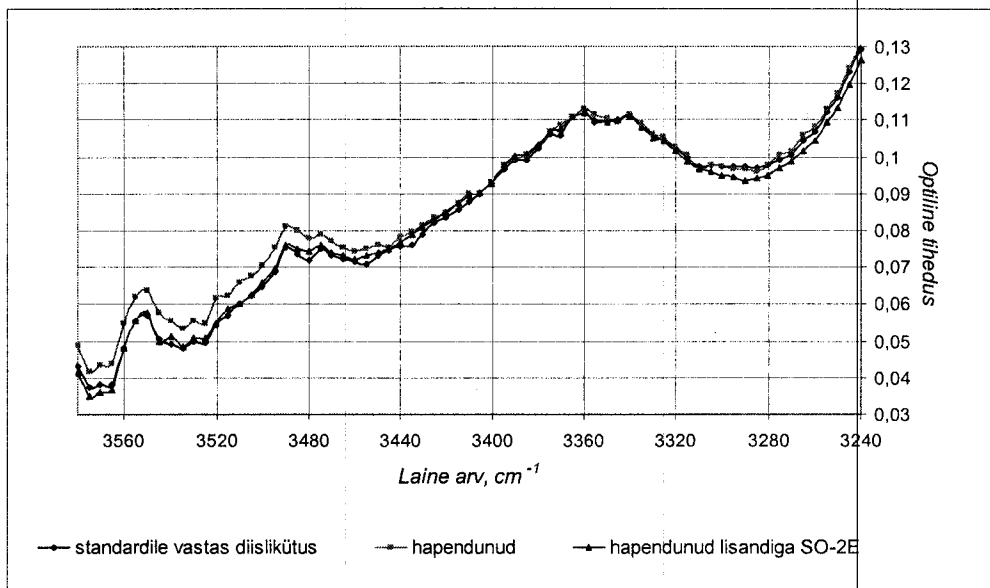
Joonis 26. Plastmahutis säilitatud diislikütuse IP-spektrid: standardne enne hapendamist, pärast hapendamist, hapendatud lisandiga SO-2E



Joonis 27. Plastmahutis säilitatud diislikütuse IP-spektrid: standardne enne hapendamist, pärast hapendamist, hapendatud lisandiga SO-2E

Tuleb ära märkida, et diislikütus koos põlevkivilisandiga SO-2E ei oksüdeeru, mida nähtavad IP-spektritulemused (joonis 27). Puudub karbonüülühma neeldumise riba  $1725\text{ cm}^{-1}$ . See on seletatav sellega, et diislikütuse

termooksüdeerimise stabiilsus koos põlevkivi lisandiga SO-2E on kõrgem võrreldes standardse diislikütusega.



Joonis 28. Plastmahutis säilitatud diislikütuse IP-spektrid: standardne enne hapendamist, pärast hapendamist, hapendatud lisandiga SO-2E

Tulemuste analüüs kinnitab, et põlevkivilisand deaktiveerib hapendamisprotsesse ja kõigis piirkondades on infrapunased spektrid lisandiga võrreldavad standardse diislikütuse infrapunaste spektritega. Diislikütuste hapendamist tõendavad infrapunased spektrid, aga samuti füüsikalise ja keemilise analüüsi andmed (tabel 5). Tabelist 5 järeldub, et põlevkivilisandi SO-2E lisamine koguses 0,01 massi% põhjustab tsetaaniindeksi tõusu, väävlisisaldus suureneb 2,3÷2,4%, mis välistab lisandi lisamist suures koguses, leekpunkt suureneb ja happearv jääb püsivaks.

**Tabel 5. Diislikütuse füüsikalised näitajad teras-alumiinium ja plastmahutites enne ja pärast lisandi SO-2E lisamist.**

Kvaliteedinäitaja	Katsemeetod	Näitajad pärast 2 aastat hoiustamist					
		Välismahuti					
		Teras	Teras +SO-2E	Alumiinium	Alumiinium +SO-2E	plast	Plast + SO-2E
Tihedus temperatuuril 15°C, kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 3675	830,3	830,3	831,3	831,3	831,3	831,3
Väävlisisaldus, massi %	EN ISO 20846	40,9	43,3	41,1	43,4	40,9	43,3
Tsetaaniindeks	EN ISO 4264	47,6	47,8	48,0	48,1	45,4	47,1
Leekpunkt, °C	EN ISO 2719	47	63,5	52,0	75,0	38	66,0
Tuhasus, massi %	EN-ISO 6245	puudub	puudub	puudub	puudub	puudub	puudub
Viskoossus temperatuuril 40°C, mm <sup>2</sup> /s	EN-ISO 3104	2,00	2,03	2,02	2,01	2,04	2,07
Happearv		0,07	0,07	0,06	0,06	0,35	0,35
Destillatsioonikarakteristikud	EN-ISO 3405						
Destilleerub 250°C, mahu%		59,0	54,0	58,0	57,0	58,0	57,5
95mahu% destilleerub temperatuuril, °C		312	313	313	-	315	313

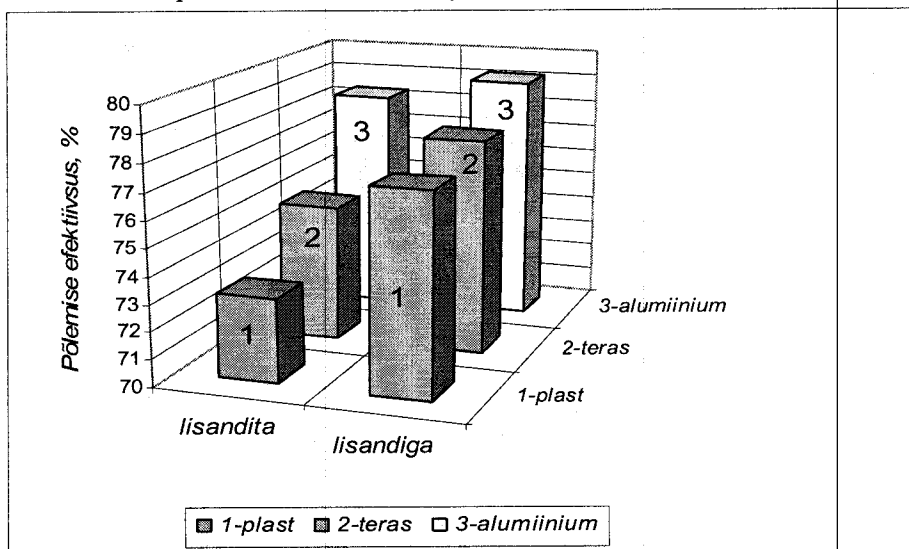
#### 4.6. Mootori katsetused kütusega lisandita ja lisandiga SO-2E

Alumiinium-, teras- ja plastmahutites säilitatud diislikütust katsetati ühesilindrilises RICARDO HYDRA diiselmootoris lisandita ja lisandiga SO-2E. Katsetamine toimus katsemootoriga RICARDO HYDRA regulaatorkarakteristiku tingimustes, regulaator ja korrektorharu piirkonnas. Katsetused erinevast materjalist mahutites välistingimustes säilitatud diislikütusega on esitatud tabelis 6.

**Tabel 6. Erinevatest materjalidest mahutites õues säilitatud diislikütuse lisandita ja lisandiga SO-2E mootorikatsetuste tulemused.**

	Diislikütus pärast 2 aastast säilitamist					
	Alumiiniummahuti		Terasmahuti		Plastmahuti	
	lisandita	lisandiga SO -2E	lisandita	lisandiga SO -2E	lisandita	lisandiga SO -2E
Kütuse põlemise efektiivsus, %	78,3	79,2	75,1	78,0	73,0	75,7
Heitgaasi toksilisuse indeks	1,96	1,30	2,70	1,88	4,22	3,44

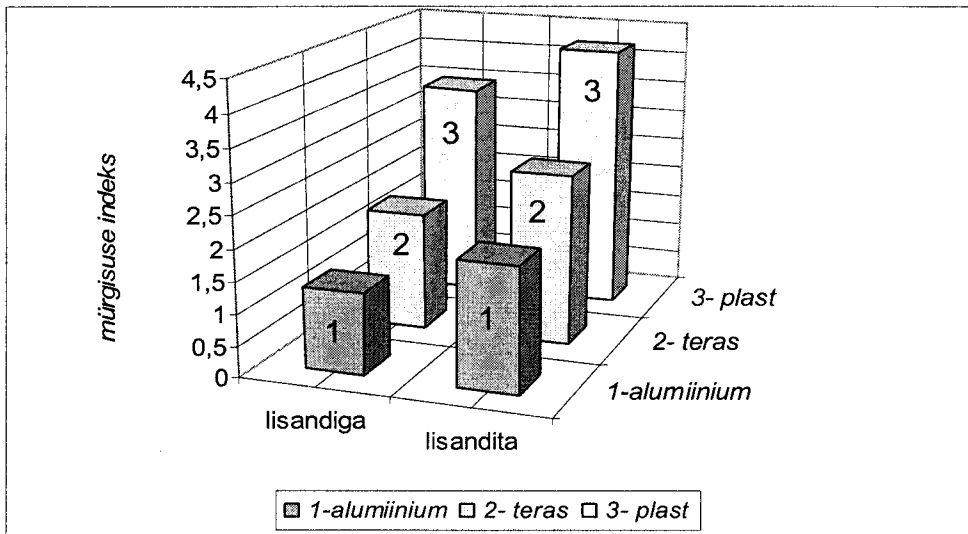
Põlevkivilisandi SO-2E lisamisel diislikütusele, mida säilitati terasmahutis, suurenes kütuse põlemise tõhusus 3,9% , aga heitgaaside toksilisus vähenes 30%. Põlevkivilisandi SO-2E lisamisel diislikütusele, mida säilitati plastmahutis, suurenes kütuse põlemise tõhusus 3,7% ja heitgaaside toksilisus vähenes 18,5%. Põlevkivilisandi SO-2E lisamisel diislikütusele, mida säilitati alumiiniummahutis, suurenes kütuse põlemise tõhusus 1,1% ja heitgaaside toksilisus vähenes 34%.



Joonis 29. Diislikütuse põlemise efektiivsus mootoris lisandita ja lisandiga SO-2E säilitamisel alumiinium-, teras- ja plastmahutis

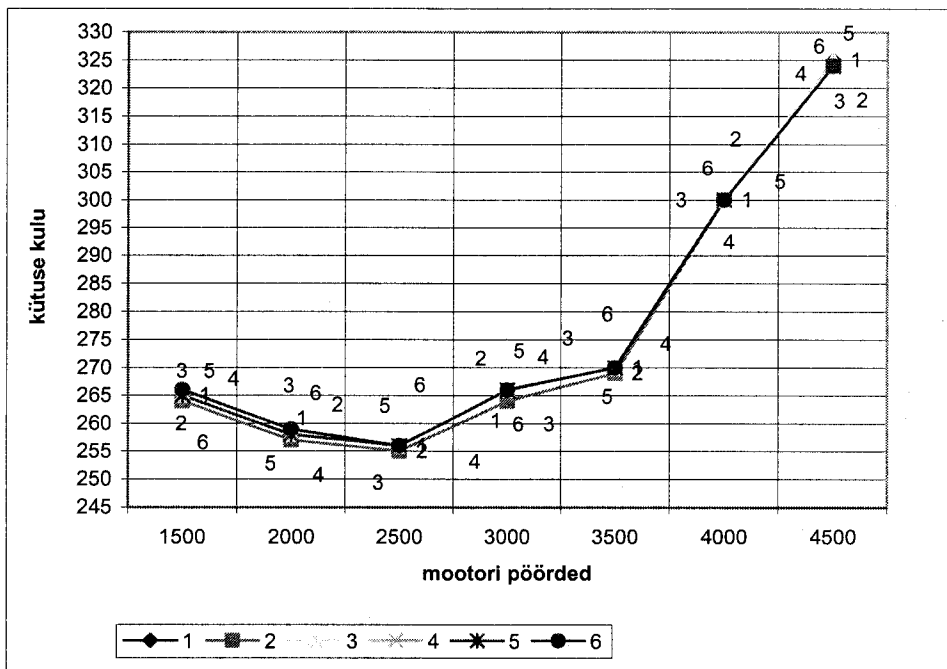
Jooniselt 29 selgub, et lisandi SO-2E lisamisel paraneb kolmes erinevas mahutis säilitatud diislikütusel põlemise efektiivsus.

Eri mahutitest võetud diislikütuse põlemise tõhususe kõrval on lisandi SO-2E lisamisega olulisteks näitajateks kütusekulu muutused ja heitgaaside toksilisus (joonis 30).



Joonis 30. Heitgaaside toksilisuse indeks alumiinium-, teras- ja plastmahuteis paikneva diislikütusega töötamisel lisandiga SO-2E ja ilma lisandita

Võrreldes kütuse kulu erinevates mahutites säilitatud diislikütusega lisandita ja lisandiga SO-2E selgub, et kütuse kulu kõigil juhtudel on võrdne (joonis 31).



Joonis 31. Diislikütuse kulu selle põlemisel: 1 – terasmahutist lisandita; 2 – terasmahutist lisandiga SO-2E; 3 – alumiiniummahutist lisandita; 4 – alumiiniummahutist lisandiga SO-2E; 5 – plastmahutist lisandita; 6 – plastmahutist lisandiga SO-2E.

Kõikidel katsetustel olid mootori pöörded võrdsed  $-3000 \text{ min}^{-1}$ . Katse tulemused on toodud tabelis 7.

**Tabel 7. Kütuste kulud ja mootori võimsused sõltuvalt kütuste hoiutingimustest ja lisandist**

Standardne diislikütus	Mootori võimsus, kW	Kütuse kulu, g/h	Kütuse erikulu, g/kW*h
Alumiiniummahuti	7,8	266	34,1
Alumiiniummahuti + 0,01% SO- 2E	7,9	266	33,7
Terasmahuti	7,8	266	34,1
Terasmahuti + 0,01% SO- 2E	7,9	264	33,4
Plastmahuti	7,7	266	34,5
Plastmahuti + 0,01% SO- 2E	7,8	266	34,1

Tabelist 7 nähtub, et erinevates mahutites säilitatud diislikütus lisandita ja lisandiga SO-2E mootori võimsus, kütuse kulu ja kütuse erikulu pärast lisandi SO-2E lisamist parenevad.

Ebapüsisivaid süsivesinikrühmi sisaldavas diislikütuses hoiu ja käituse tingimustes kogunevad lahustunud hapniku toimel madalamolekulaarsed hapendumissaadused (hüdperoksiidid, karbonhapped, aldehüüdid jne), mis astuvad tihendusreaktsiooni (eterifikatsioon, kondensatsioon, polümerisatsioon), moodustades kõrgmolekulaarseid ühendeid, millest osa koaguleerub aeglaselt lahustumatuteks ühenditeks. Tihendusreaktsioonide katalüsaatoriteks on metallid ja samuti valgusvoog. Seepärast on põlevkivilisandi SO-2E lisamine diislikütusele võimeline tõhusalt inhibeerima radikaalahela hapendamist ja osutab stabiliseerivat mõju.

Tulemuste analüüs kinnitab, et põlevkivilisandit SO-2E võib vaadelda kui antioksideerijat, mis parandab diislikütuse stabiilsust kõrgetel temperatuuridel. See lisand pidurdab hapendamisprotsessi algust, reageerib süsivesinike hapendumissaadustega ja moodustab antioksideerivate omadustega uusi aineid.

#### 4.7. Järeldused

Võrreldes materjale nende toime järgi standardse diislikütuse hapendamise kineetikale ja hapendussaaduste kogumisele on kindlaks tehtud, et materjalide toime on erinev: raud on aktiivsem ja suurendab hapendussaaduste teket, aga alumiiniumi juuresolekul tekivad tihendussaadused aeglasemalt.

Lahustatud hapnik hapendab kütust alkoholide, karbonüülühendite ja hapete tekkega. Saadud estrite struktuuri kinnitavad IP-spektromeetria andmed neeldumisriidade olemasolu kohta, mis vastavad estrite neeldumisele.

On olemas praktiliselt täielik korrelatsioon hapniku neeldumise iseloomu ja kütuse optilise tiheduse muutumise vahel. Uuringute tulemusena on kindlaks tehtud, et terasmahutis säilitatud ja rauaga katalüüsitatav standardne diislikütus allub rohkem hapendamisele kui diislikütus, mida säilitatakse alumiiniummahutis ja katalüüsitakse alumiiniumiga. Standardne diislikütus, mida säilitatakse sama

aja jooksul õues kinnises plastmahutis, samuti hapendub initsiaatori-metalli juuresolekuta. On kindlaks tehtud, et plastmahutis säilitatud diislikütuse hapendamine toimub valguse toimetel ja kiiremini, kui terasmahutis. Toimeaktiivsuse suhtes standardse diislikütuse hapendamisel loomulikes hoiutingimustes võib konstruktsioonilised materjalid reastada järgmiselt: plast >teras >alumiinium.

Uurimusest selgub, et põlevkivilisandi SO-2E kasutamine koguses 0,01 massi% kütuses, stabiliseerib ja parendab standardse diislikütuse, mida hoitakse erinevatest materjalidest mahutites käituskarakteristikuid. Diislikütuse põletamismoodused ühesilindrilises diiselmootoris näitavad kütuseid ebapüsivate osiste sisalduse järgi sõltuvalt hapendamissaadustest.

Katsete tulemusena tehti kindlaks, et põlevkivilisandi SO-2E lisamine standardsele diislikütusele võimaldab alandada heitgaaside toksilisust 19–34% ja suurendada kütuse põlemise tõhusust 1,1–5,9%.

Põlevkivilisandiga SO-2E terasmahutis säilitatud diislikütusele paranes põlemise tõhusus 3,9% ja heitgaaside toksilisus vähenes 30%. Plastmahutis põlevkivilisandis SO-2E säilitatud diislikütusele paranes põlemise tõhusus 3,7% ja heitgaaside toksilisus vähenes 18,5%. Alumiiniummahutis põlevkivilisandis SO-2E säilitatud diislikütusele paranes põlemise tõhusus 1,1% ja heitgaaside toksilisus vähenes 34%.

Lähtudes ülalöeldust võib põlevkivilisandit SO-2E vaadelda kui diislikütuste stabiliseerivat lisandit ja seda võib kasutada kui antioksidanti ja põlemissaaduste toksilisuse alandajat.

## 5. Juurutamise majanduslik efekt

Käesoleval ajal turustatakse diislikütust, mis oli säilitatud pika aja jooksul (kaks ja enam aastat), kütuse vahetamisel ahjukütusena. Meie juhul, pärast lisandi SO-2E sisseviimist pikaajaliseks säilitamiseks mõeldud diislikütusesse võib viimast peale vahetamist kasutada diislimootorites. Diisli- ja ahjukütuse hinnavahest tuleneb majanduslik efekt, mida saab arvutada diislikütuse ühe tonni kohta.

$$E = H_{DK} - H_{AK} - 0,0001 * H_{SO-2E}, \text{ kus}$$

E – majanduslik efekt;

$H_{DK}$  – diislikütuse ühe tonni hind;

$H_{AK}$  – ahjukütuse ühe tonni hind;

$H_{SO-2E}$  – lisandi SO-2E ühe tonni hind (lisandi kontsentratsioon 0,01 %).

Majanduslik efekt on seega:

$$E = 11662 - 6080,9 - 0,0001 * 10000 = 5580,1 \text{ EEK}$$

5580,1 EEK diislikütuse ühe tonni kohta.

Lisandi SO-2E toime uurimisel pikaajaliselt säilitatavas diislikütuses oli näidatud, et mootori heitgaaside toksilisus on keskmiselt 20% võrra madalam kui ilma lisandita. Järelikult on õhku paisatud toksiliste ainete vähenenud hulka võimalik kaudselt arvestada ka looduskaitse efekti hindamisel.



## 6. Kokkuvõte

### Töö põhiline sisu

**Esimeses peatükis** on toodud ülevaade maailmas olemasolevatest naftast diislikütuse saamise meetoditest. On iseloomustatud kolme põhilise standardse diislikütuse süsivesinike gruppkomponentide oksüdeeruvust: alkaanid (parafiinid), alitsüklilised (nafteenid) ja alküülaromaatsed süsivesinikud. Sirge ahelaga parafiinid on stabiilsed oksüdeerumisreaktsioonide suhtes. Hargneva ahelaga parafiinid on mõõdukal temperatuuril rohkem võimelised astuma oksüdeerumisreaktsioonidesse, kuid temperatuuri kasvuga vahe sirge ja hargneva ahelaga parafiinide vahel väheneb ja kõrgematel temperatuuridel on hargneva ahelaga parafiinid stabiilsemad. Nafteenide stabiilsus oksüdeerumisreaktsioonide suhtes on vahepealne võrreldes sama molekulaarse massiga sirge ja hargneva ahelaga parafiinidega mõõdukatel temperatuuridel. Küllastamata süsivesinikud oksüdeeruvad kergesti ja astuvad liitumis- (polümeeriseerimis-) ja kondenseerimisreaktsioonidesse. Küllastamatute süsivesinike madal stabiilsus on vaikude tekkimise põhjuseks kütuse säilitamisel. Aromaatsete süsivesinikud on termostabiilsed ja raskesti oksüdeeruvad.

On tehtud uuringute ülevaade erinevate konstruktsioonimaterjalide mõjust diislikütuse oksüdeerumisstabiilsusele säilitamisel. Alumiinium ja raud avaldavad katalüütilist toimet diislikütuse oksüdeerumisele selles lahustunud hapnikuga.

Nende metallide mõjul tekivad diislikütuse peroksiidrühmadest vabad radikaalid, kusjuures alumiiniumi ja raua ioonid kiirendavad peroksiidi lagunemist. Valguse mõjul toimuvad diislikütuses pikaajalisel säilitamisel plasmahutis fotokeemilised reaktsioonid, mis põhjustavad kütuse kvaliteedi halvenemist.

**Teises peatükis** on kirjeldatud diislikütuse metallide ja valguse toimel oksüdeerumise keemiliste reaktsioonide kulgemise teoreetiline mehhanism. On toodud ka põlevkivilisandi SO-2E võimalikud reaktsioonid diislikütuse süsivesinikega, lähtudes selle lisandi keemilisest koostisest. Põlevkivilisandi koostises on ka oksüdeerumist inhibeerivad ühendid: ruumiliselt takistatud fenoolid ja väävliühendid. On kindlaks määratud diislikütuse säilitamisel toimuvate oksüdeerumisprotsesside kineetilised parameetrid.

Oksüdeerumisprotsessid, mis kulgevad diislikütuse säilitamisel alumiinium-, teras- ja plasmahutites, säilitavad oma ahelalise iseloomu ja nende kineetikat kirjeldatakse paraboolse sõltuvusega.

$$\Delta [O_2]^{1/2} = bt$$

Seda võrrandit kasutades on võimalik kindlaks määrata autooksideerumise parameeter (b) oksüdeerumise kineetilises režiimis. Samades oksüdeerumise tingimustes on autooksideerumise parameetri (b) muutumise aste diislikütuse alumiinium-, teras- ja plasmahutites oksüdeeruvuse mõõduks.

Leitud seaduspärasused on kooskõlas sellega, et lisand SO-2E kuulub ainult reaktsioonides vabade radikaalidega, mis tekivad diislikütuse hüdroperoksiidide katalüütilisel ja mittekatalüütilisel lagunemisel. Seda tüüpi lisandid reageerivad radikaalidega ning tänu väevli aatomi olemasolule lagundavad peroksiidid molekulaarseteks produktideks. Lisand on potentsiaalselt võimeline metallpinda desaktiveerima ja sellega tunduvalt pidurdama oksüdeerumisprotsessi.

**Kolmandas peatükis** on toodud katseliste uuringute meetodikad. Diislikütuse füüsikalised ja keemilised näitajad määrati kooskõlas Euroopa standardiga EN 590. Kahe aasta jooksul erinevates mahutites säilitatud diislikütuse näidistes määrati tihedust, kinemaatilist viskoossust, fraktsioonilist koostist Engleri järgi, tsetaaniindeksit, leekpunkti, tuhasust ja happearvu. Väevli sisaldust määrati fluorestsentsmeetodil.

IP-spektromeetria kasutati oksüdeerumisproduktide ja diislikütuse süsivesinike rühmalise koostise määramisel.

Teatud mahutis säilitatud standardse diislikütuse oksüdeeruvuse võrdlevat hinnangut viidi läbi kunstlikes tingimustes. Oksüdeerumisel võeti arvesse teatud parameetrite mõju katse tulemusele.

Õhuvoolu kiirus, oksüdeeritava kütuse hulk, oksüdeerumise temperatuur ja oksüdeerumise kestus – kõik need parameetrid olid konstantsed kõikides läbiviidud katsetes. Diislikütuse näidised pärast oksüdeerumist, sealhulgas lisandi juuresolekul, olid uuritud IP-spektromeetria abil. Diislikütuse termooksüdeerumise stabiilsust hinnati säilitatud standardse diislikütuse IP-spektrite võrdlemisel enne ja pärast oksüdeerumist.

Oksüdeerumise reaktsioonide kulgemise käiku diislikütuses jälgiti optilise tiheduse mõõtmisel ultravioletse UV-spektrofotomeetria abil.

Põlevkivilisandi SO-2E süsivesinike rühmaline koostis oli määratud IP-spektromeetria abil ja selle elementide koostis CHNS-analüsaatori abil.

Põlevkivilisand SO-2E lisati diislikütusele, mis oli säilitatud alumiiniumist, terasest ja plastmahutites kaks aastat. Lisandi toimet katsetati ühesilindrilises diiselmootoris RICARDO HYDRA. Esmalt katsetati diislikütust ilma lisandita ja seejärel lisandiga SO-2E (0,01% kontsentratsioonis). Mõlemal juhul määratakse heitgaaside koostis. Selleks kasutati gaasianalüsaatorit QUINTOX KM 9106.

**Neljandas peatükis** on esitatud uuringute tulemused.

Alumiinium- ja terasmahutites, nii ruumis kui ka õues säilitatud, diislikütuse näidiste IP-spektrid ei erine lähte, standardse diislikütuse spektritest kõikidel spektri aladel. Ainult pärast kunstlikku oksüdeerumist ilmuvad neeldumisribad 1720–1740  $\text{cm}^{-1}$  piirkonnas, mis tunnistab oksüdeerumisproduktide – karboonhapete ja ketoonide – olemasolu (joonis 3).

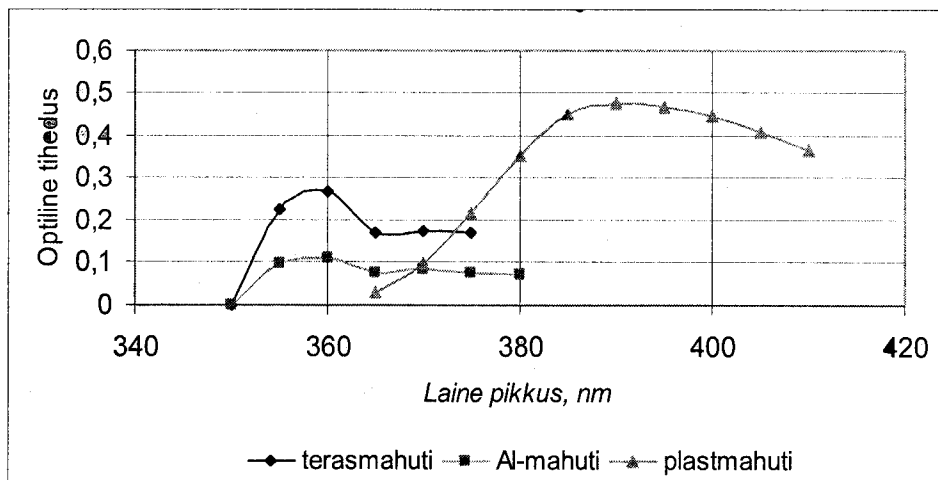
Plastmahutites säilitatud diislikütuse IP-spektrite detailne analüüs näitab, et kunstlikult oksüdeeritud ja õues plastmahutis säilitatud diislikütuse näidiste spektrid langevad kokku. Lai riba 1670–1740  $\text{cm}^{-1}$  piirkonnas osutab

hapnikustruktuuride märkimisväärsele sisaldusele. Siia kuuluvad karboonhapped ja ketoonid ning estrid (neeldumine  $1690\text{ cm}^{-1}$  juures). Samad  $\text{C}=\text{O}$  rühmad, mis on konjugeeritud aromaatses ringiga, neelduvad  $1680\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  piirkonnas.

Võib märkida, et oksüdeerumisprotsessist võtsid osa olefiinrühmad  $\text{--C=C--}$  ( $1635\text{ cm}^{-1}$  piirkond) ja nende hulk vähenes tunduvalt (joonis 13).

Alumiiniummahutis säilitatud oksüdeeritud diislikütuse näidises ei ole märgata neeldumisribade teket maksimumidega  $1720\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$  piirkonnas, mis annab tunnistust induktsiooniperioodi olemasolust ja iseloomustab selle diislikütuse kõrgemat stabiilsust (joonis 9).

Uuriti oksüdeerumisreaktsioonide kulgemine alumiinium-, teras- ja plastmahutites säilitatud standardse diislikütuses. Leiti, et oksüdeerumisprotsessid diislikütuste näidistes nimetatud mahutitest kulgesid erinevalt sama ajavahemiku jooksul.



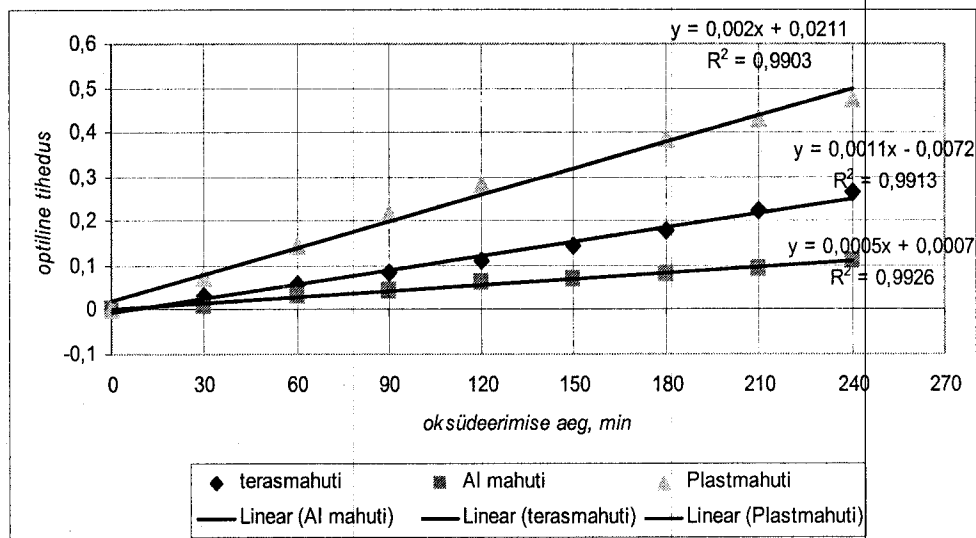
Joonis 32. Alumiinium-, teras- ja plastmahutites säilitatud standardse diislikütuse neeldumise spektrid pärast 3 tunnist oksüdeerumist

Plastmahutist diislikütuse pikaajaline oksüdeerumine  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  juures tekkis erinevus lähte ja oksüdeeritud kütustel spektrite osas. Oksüdeeritud näidiste neeldumise maksimumid nihkusid pikalainelise ala poole  $30\text{ nm}$  võrra võrreldes lähte diislikütuse näidisega. Seejuures oksüdeeritud diislikütuse näidiste puhul asuvad neeldumise maksimumid  $\lambda=390\text{ nm}$  juures. Asendajate  $\text{--OH}$ ,  $\text{--O--CH}_3$  aromaatsesse kondenseeritud süsteemi sissetoomise tagajärjel nihkub neeldumise maksimum pikalainelise ala poole  $15\text{--}30\text{ nm}$  võrra. Seda tüüpi asendajate ilmumine on võimalik kütuste oksüdeerumisel ja vastav maksimumi nihe esineb plastmahutis välisõhul säilitatud diislikütuse oksüdeerumisel.

See on kinnitatud optilise tiheduse määramistega. See tähendab, et oksüdeerumisproduktide moodustumine teatud ajavahemikus sellistes mahutites toimub erineva kiirusega.

On kindlaks määratud sõltuvused optilise tiheduse ja aja vahel (joonised 7, 12, 18).

Uuritud kütuste näidiste autooksüdeerumise aktiivsust iseloomustav parameeter (b), mis oli määratud nagu katselise joone kaldenurga tangens koordinaatides: optiline tihedus – oksüdeerumise aeg, muutub sõltuvalt hapniku neeldumise astmest, kuna hapniku neeldumise ja optilise tiheduse muutumise kineetilised katselised kõverad on sarnased.



Joonis 33. Alumiinium-, teras- ja plastmahutites säilitatud diislikütuse oksüdeerumise kineetika

Põlevkivilisandi SO-2E inhibeeriva efekti hindamiseks kasutati tegurit, mis määrati nagu oksüdeerumise aktiivsuse parameetrite suhe lisandi juuresolekul ja ilma selleta. Põlevkivilisand viidi erinevates mahutites säilitatud diislikütusesse kontsentratsioonis 0,01% ja oksüdeeriti samades tingimustes.

Kõigi IP-spektrite alade detailne analüüs tõestab, et põlevkivilisand SO-2E, sisseviiduna alumiinium-, teras- ja plastmahutites säilitatud diislikütusesse pidurdab efektiivselt oksüdeerumisprotsessi (joonised 21 – 28).

Põlevkivilisandi SO-2E eksploatatsiooniliste omaduste hindamiseks viidi läbi katsed ühesilindrilises mootoris. Põletades mootoris alumiinium-, teras- ja plastmahutitest diislikütust lisandi SO-2E juuresolekul ja ilma selleta, mõõdeti kütuse põlemise efektiivsust ja heitgaaside toksilisuse indeksit. Selleks kasutati gaasianalüsaatorit.

Mõõtmiste tulemused näitavad, et põlevkivilisandi SO-2E kasutamine kontsentratsioonis 0,01 massi% parendab diislikütuse põlemise efektiivsust 1,1 – 3,9% võrra, alandab heitgaaside toksilisust 19 – 34% võrra ning kütuse erikulu on 1,1 – 2% võrra madalam.

Põlevkivilisandi SO-2E sisseviimisel terasmahutis säilitatud diislikütusesse kasvas põlemise efektiivsus 3,9% võrra, heitgaaside toksilisus alanes 30% võrra ja kütuse erikulu oli 1,2% võrra väiksem.

Põlevkivilisandi SO-2E sisseviimisel plastmahutis säilitatud diislikütusesse

kasvas põlemise efektiivsus 3,7% võrra, heitgaaside toksilisus alanes 18,5% võrra ja kütuse erikulu oli 1,2% võrra väiksem.

Põlevkivilisandi SO-2E sisseviimisel alumiiniummahutis säilitatud diislikütusesse kasvas põlemise efektiivsus 1,1% võrra, heitgaaside toksilisus alanes 34% võrra ja kütuse erikulu oli 1,2% võrra väiksem.

## 7. Üldised järeldused

Määrati erinevatest materjalidest mahutites (alumiinium, teras, plast) temperatuuri vahemikus  $-30$  kuni  $+30$  °C säilitatud diislikütuse omadused. Leiti diislikütuse termooksüdeerumise stabiilsuse aeg. See on tingitud sünteetiliste inhibiitorite olemasolust standardses diislikütuses, mis tõstavad selle oksüdeerumise stabiilsust.

Ekstrapoleeriva mudeli loomine oksüdeerumise kineetilise režiimi jaoks aitas kaasa diislikütuse säilitamise optimaalsete tingimuste väljaselgitamisel. Diislikütuse oksüdeerumise kineetilise režiimi hindamise kriteeriumiks määrati autoooksüdeerumise parameetrid (b), mis iseloomustavad diislikütuse oksüdeerumise suurust sõltuvalt säilitamise tingimustest:

- $b = 0,0005 \text{ mol}^{1/2} / \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}$  (alumiiniummahuti)
- $b = 0,0011 \text{ mol}^{1/2} / \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}$  (terasmahuti)
- $b = 0,002 \text{ mol}^{1/2} / \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}$  (plastmahuti)

On näidatud, et suurimal määral toimuvad kvaliteedi muutused välisõhul plastmahutites säilitatud standardses diislikütuses fotokeemiliste reaktsioonide tõttu valguse toimetel.

Määrati kindlaks, et põlevkiviõli alusel toodetud lisand SO-2E omab antioksydeeruvaid omadusi kõrgetel temperatuuridel ja parandab diislikütuse põlemise efektiivsust. Kütuse lisandi lõpliku valiku tingisid keskkonnanõuded, kus lisand SO-2E parandas põlemise protsessi kõige enam. Tööle lisatud artiklites on käsitletud täiendavalt lisandeid ionool, kahetaktiline mootoriõli, SOMAN, kuid nende valikut piirasid heitgaaside saastennormid ning lisandi kättesaadavus.

Põlevkivilisandi SO-2E kasutamine kontsentratsioonis 0,01 massi% stabiliseerib ja parandab erinevatest materjalidest mahutites säilitatud standardse diislikütuse ekspluatatsioonilisi omadusi.

Lisandi SO-2E toime tõstab kütuse põlemise efektiivsust 1,1–3,9% võrra. Peale kütuse põlemise efektiivsuse on hindamise näitajateks ka kütuse kulu muutus ja heitgaaside toksilisus. Põlevkivilisandi SO-2E juuresolekul erinevatest mahutites diislikütuses alanesid kütuse erikulu 1,1–2% võrra ja heitgaaside toksilisus 19–34% võrra.

Põlevkivilisand SO-2E on stabiliseeriv lisand diislikütustele ja seda võib ka kasutada antioksydeeriva ja põlemisproduktide toksilisust alandava lisandina.

## Kirjanduse loetelu

1. Данилов, А. М. Проблемы окислительной стабильности вторичных среднедистиллятных топлив // Нефтехимия. 1992. Т. 32, №4. С. 374-382. [in Russian]
2. Данилов, А. М., Селягина, А. А., Демина, Н. Н. Роль защитных групп при стабилизации среднедистиллятных топлив // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62, № 2. С. 442-444. [in Russian]
3. Голубева, И. А. Окисление и стабилизация углеводородных топлив в условиях длительного хранения (присадки к топливам) // Химия и технология топлив и масел. 1997. № 5. С. 38-40. [in Russian]
4. Митусова, Т. Н. Расширение сроков применения дизельного топлива утяжеленного фракционного состава с помощью депрессионных присадок // Химия и технология топлив и масел. 1996. № 4. с. 32-33. [in Russian]
5. EVS-EN 590:2004 Autokütused. Diislikütus. Nõuded ja katsemeetodid. Automotive fuels. Diesel. Requirements and test methods.
6. Кусакова, М. М. Состав и свойства нефтей в бензино-керосиновых фракций // М. Изд-во АН СССР. 1957. с.467. [in Russian]
7. Беньковский, В. Г., Олзоева, М. Д. Очистка дизельных дистиллятов и топлив от азоторганических соединений // Химия и технология топлив и масел. 1978. № 7. С. 53. [in Russian]
8. Энглин, Б. А., Алексеева, М. П., Качурина, Г. В. и др. Влияние азотистых оснований на термическую стабильность реактивных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. 1973. №3. С.9. [in Russian]
9. Шимонаев, Г. С., Степанова, Л. С. Структурно-групповой состав топлив и их химические свойства // Химия и технология топлив и масел. 1959. №12, С. 41-45. [in Russian]
10. Ungerer, P., Bordenave, M. L., Applied Petroleum Geochemistry, Editions Technip, Paris, 1993, Chapt. 11.5, pp. 395-442.
11. Tissot, B. P., Welte D. K. Petroleum Formation and Occurrence, Springer-Verlag// New York, 1984, 699 pp.
12. Попова, Т. В. Кинетические закономерности и механизм окисления прямогонного дизельного топлива, легкого газойля каталитического крекинга и их смесей // Автореф. канд. дис. // М., 1994. [in Russian]
13. Ковалев, Г. И. Современное состояние проблемы окисляемости и стабилизации реактивных топлив // Нефтехимия. 1978. Т. 18, № 4. С. 584-589. [in Russian]
14. Гуреев, А. А., Митусова, Т. Н., Соколов, В. В. Улучшение экологических свойств чистых дизельных топлив // Химия и технология топлив и масел. 1992. № 6. С. 2-4. [in Russian]
15. Bestougeff, M. A., Nagy, A. and Colombo, U., eds., Fundamental Aspects of Petroleum Geochemistry, Elsevier, Amsterdam, the Netherlands, 1967, pp. 77-108.
16. Quigley, T. M., Mackenzie, A. S., and Gray, J. R., in B. Doligez, ed.,

- Migration of Hydrocarbons in Sedimentary Basins, Technip, Paris, 1987, pp. 649-666.
17. Зегер, К. Е., Котлер, В. Р. Получение дизельных топлив с улучшенными экологическими характеристиками // Химия и технология топлив и масел. 1996. № 6. с. 15-16. [in Russian]
  18. Рудняк, К. Б., Гринберг, А. А., Бигдаш, Т. В. Влияние углеводородного состава дизельных топлив на их моторные характеристики // Нефтепереработка и нефтехимия. 1987. № 7. С. 3. [in Russian]
  19. Большаков, Г. Ф., Бушуева, Е. М., Глебовская, Е. А., Бесполов, И. Е. Влияние углеводородного состава топлив на состав осадков, образующихся при окислении // Нефтепереработка и нефтехимия. 1967. № 9. С. 24-27. [in Russian]
  20. Боровнева, Э.Л., Мартыненко, А. Г., Белоусов, А. И., Охрименко, Н. В. Зависимость качества получаемых жидких парафинов от отношения ароматических углеводородов к н-алканам в исходном сырье// Нефтепереработка и нефтехимия. 1977. № 8. С.22-23.[in Russian]
  21. Варфоломеев, Д. Ф., Гелетий, Я. Г., Тюрин, В. В. Исследование состава н-алканов и ароматических углеводородов жидких парафинов, выделенных методом карбамидной депарафинизации // Химия и технология топлив и масел. 1974. №2, С.18-20. [in Russian]
  22. Лосикова, Б. В. Нефтепродукты // Справочник // М. Химия, 1966. С. 131-149. [in Russian]
  23. Зворыгина, О. Б., Курамшин, Э. М., Гумерова, В. К. Влияние солей переходных металлов на термоокислительную стабильность среднестиллятных фракций // Глубокая переработка углеводородного сырья // Сб. науч. тр. // М. цниитынефтехим. 1993. Вып. 2. С. 107-111. [in Russian]
  24. Вайсберг, К. М., Шабалин, И. И., Круглов, Э. А., Шмелева, М. А. Исследование состава бициклических ароматических углеводородов газойля каталитического крекинга // Химия и технология топлив и масел. 1966. № 4. С. 4-7. [in Russian]
  25. Саблина, З. А. Состав и химическая стабильность моторных топлив // М. Химия.1972. с.280 [in Russian]
  26. Митусова, Т. Н., Веретенникова, Т. Н. Принципы разработки состава дизельных топлив с депрессорными присадками // Химия и технология топлив и масел. 1970. № 2. С. 49—53. [in Russian]
  27. Каминский, Э. Ф., Хавкин, В. А., Курганов, В. М. Деароматизация прямогонных дизельных дистиллятов при умеренном давлении водорода // Химия и технология топлив и масел. 1996. № 6. с. 13-14. [in Russian]
  28. Курамшин, Э. М., Имашев, У. Б. Окисление и стабилизация дизельных топлив //М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1995. 141 с. [in Russian]
  29. Вайль, Ю. К., Сухоруков, А. М., Николайчук В. А. Получение экологически чистого дизельного топлива: одностадийная гидроочистка смесового сырья // Химия и технология топлив и масел. 1998. № 1. С. 25-27. [in Russian]



30. Большаков, Г. Ф. Состав и структура твердой фазы, образующейся при окислении реактивных топлив // Химия и технология топлив и масел. 1970. № 2. С. 49-53. [in Russian]
31. Данилов, А. М. Окислительная стабильность топлив // Химия и технология топлив и масел. 1978. № 3. С. 42-44. [in Russian]
32. Данилов, А. М. Присадки к топливам // Анализ публикаций за 1986-1990 гг. // Химия и технология топлив и масел. 1992. № 5. С. 34-40. [in Russian]
33. Данилов, А. М., Демина, Н. Н., Лебедевская, В. Г., Энглин, Б. А. Влияние состава на стабильность легкого газойля каталитического крекинга // Химия и технология топлив и масел. 1990. № 9. С. 19-20. [in Russian]
34. Чертков, Я. Б., Энглина, Г. Б. О составе и характере превращения смол среднестиллятных топлив // Химия и технология топлив и масел. 1964. № 4. С. 49-51. [in Russian]
35. Хабибуллин, С. Г., Берг, Г. А., Ракитский, В. М. К проблеме производства экологически чистых дизельных топлив на предприятиях АО "Башнефтехим" // хим. журнал. 1996. Т. 3, вып. 3. С. 49-51. [in Russian]
36. Николаева, Т. М., Макаров, А. Д. Адсорбционная очистка деасфальтизата каменноугольной нефти // Нефтепереработка и нефтехимия. 1966. № 10. С. 5. [in Russian]
37. Большаков, Г. Ф., Стехун, А. Н. Влияние азотистых оснований вторичного происхождения на стабильность моторных топлив // Химия и технология топлив и масел. 1972. № 11. С. 14-17. [in Russian]
38. Ковалев, Г. И., Гогитадзе, Л. Д., Куранов, В. И. Природные ингибиторы окисления реактивных топлив // Нефтехимия. 1981. Т. 21. № 5. С. 718-725. [in Russian]
39. Никифоров, И.К. Использование эксплуатационных материалов // Учебное пособие // Изд-во ВСГТУ, 2003. 146 с. [in Russian]
40. Веселянская, В. М., Радченко, Е. Д., Энглин, Б. А. Влияние нафтеноароматических углеводородов на окисляемость гидроочищенного реактивного топлива // Химия и технология топлив и масел. 1979. № 12. С. 27-29. [in Russian]
41. Митусова, Т. Н., Энглин, Б. А., Пережигина, И. Я. Оптимизация качества нефтяного топлива с целью расширения его ресурсов // М. ЦНИИТ Энефтехим. 1988. Вып. 2. 75 с. [in Russian]
42. Каминский, Э. Ф., Хавкин, В. А., Курганов, В. М. Получение экологически чистых дизельных топлив // Химия и технология топлив и масел. 1996. № 2. С. 14-15. [in Russian]
43. Бушуева, Е. М., Бесполов, И. Е. Влияние углеводородного состава реактивных топлив на их термическую стабильность // Химия и технология топлив и масел. 1971. №9. С.46-49. [in Russian]
44. Чертков, Я. Б., Горенков, А. Ф., Кирсанова, Т. И., Березина, Р. М. Окисляемость ароматических углеводородных топлив // Химия и

- технология топлив и масел. 1981. №2. С.34-36. [in Russian]
45. Энглин, Б. А., Россинский, В. М., Туровский, Ф. В. Оптимизация характеристик летних дизельных топлив // Химия и технология топлив и масел. 1981. № 11. – С. 12-15. [in Russian]
  46. Чертков, Я. Б., Спиркин, В. Г. Сернистые соединения нефтяных дистиллятов // М., Химия. 1971. 307 с. [in Russian]
  47. Рубинштейн, И. А., Соболев, Е. П., Петрова, Т. Ф. Очистка дизельных топлив от меркаптанов // Химия и технология топлив и масел. 1963. № 10. С. 48. [in Russian]
  48. Мазгаров, А. М., Вильданов, А. Ф., Петрова, Т. Ф. Очистка дизельных топлив от меркаптанов // Химия и технология топлив и масел. 1978. № 9. С. 6. [in Russian] Денисов, Е. Т., Ковалев, Г. И. Окисление и стабилизация реактивных топлив // М. Химия // 1983. с 272. [in Russian]
  49. Чертков, Я. Б. Химия и технология топлив и масел. 1976. № 3, с. 11-13. [in Russian]
  50. Смирнов, М. С., Днепров, В. Н., Либензон, А. А. Изменение стабильности и коррозионной агрессивности сернистых дизельных топлив при длительном хранении // Химия и технология топлив. [in Russian]
  51. Наметкин, Н. С., Колесникова, Л. П., Байкова, Т. Г. и др. // Нефтехимия // 1979, т. 19, № 1, с. 127 – 129. [in Russian]
  52. Курамшин, Э. М., Сайфуллин, Н. Р., Имашев, У. Б., Термоокислительная стабильность дизельных топлив // М. Химия, 2001. с. 231. [in Russian]
  53. Астафьев, В. А., Энглин, Б. А., Малышев, В. В. и др. Кинетика образования продуктов окисления в гидроочищенных топливах // Химия и технология топлив и масел. 1973. №9. С.48-51. [in Russian]
  54. Попова, Т. В., Харитонов, В. В., Психа, Б. Л. и др. Исследование окисляемости дизельных топлив // Нефтехимия. 1989. Т. 29. С. 269-274. [in Russian]
  55. Богуславский, Б.Л. Справочник металлиста // М. Машиностроение, том 5, 1978. [in Russian]
  56. Воробьева, Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств // изд. 2-е пер.и доп М. Химия, 1975. [in Russian]
  57. Шимонаев, Г. С. О каталитическом действии металла на окисление топлив и масел // Химия и технология топлив и масел. 1978. № 7. С. 53. [in Russian]
  58. Денисов, Е. Т., Ковалев, Г. И. Окисление и стабилизация реактивных топлив. // М. Химия, 1983. 272 с. [in Russian]
  59. Денисов, Е. Т., Ковалев, Г. И., Энглин, Б. А. Кинетические характеристики окисляемости углеводородных топлив // Химия и технология топлив и масел // 1978. № 10. С. 55-58. [in Russian]
  60. [www.emkosti.com](http://www.emkosti.com)
  61. Ковалев, Г. И., Гогитадзе, Л. Д., Зверева, Н. С. Кинетические параметры

- окисления топлив, получаемых с применением гидрогенизационных процессов // Нефтехимия. 1980. Т.20, №4. С.577-586. [in Russian]
62. Курамшин, Э. М., Имашев, У. Б., Гордеева, Г. Н. Исследование окисления и стабилизации компонентов дизельного топлива // ОНИИТЭхим. 1989, № 999. С. 89. [in Russian]
  63. Эмануэль, Н. М., Денисов, Е. Т., Майзус, З. К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе // М. Наука, 1965. 375 с. [in Russian]
  64. Семенов, Н. Н. Цепные реакции // Л.: Госхимтехиздат, 1934. 555с. [in Russian]
  65. Ковалев, Г. И., Борисова, Л. К., Зверева, Н. С. Скорости зарождения цепей в топливах, содержащих кислород // Нефтехимия. 1977. Т. 17, № 4. С. 611-615. [in Russian]
  66. Ковалев, Г. И., Слитикова, В. М., Энглин, Б. А. Прогнозирование сроков хранения реактивных топлив по измерению скорости зарождения цепей при их окислении // Химия и технология топлив и масел. 1978. № 11. С. 8-12. [in Russian]
  67. Мелентьева, И. И., Малышева, И. В., Калитина, Н. Н. Длительное хранение реактивных топлив с антиокислительными присадками // Химия и технология топлив и масел. 1981. №4. С.24. [in Russian]
  68. Зрелов, В. Н., Афанасьева, Н. А., Щагин, В. М. Изучение состава фактических смол в среднестиллятных углеводородных топливах // Химия и технология топлив и масел. 1974. № 5. С. 44-47. [in Russian]
  69. Климов, А. К., Турский, Ю. Н., Дизенгоф, Л. Л. Исследование влияния соединений металлов переменной валентности на скорость окисления масел // Нефтепереработка и нефтехимия. 1973. № 10. С. 37. [in Russian]
  70. Ковалев, Г. И., Зверева, Н. С., Денисов, Е. Т. и др. Кинетические закономерности окисления топлив в присутствии конструкционных материалов // Нефтехимия. 1979. Т. 19, №2. С. 237-242. [in Russian]
  71. Зворыгина, О. Б., Курамшин, Э. М., Имашев, У. Б., Халимов, Р. Ф. Исследование эффективности ингибирующей активности С- и N-замещенных анилинов на примере модельной реакции // Химия и хим. технология. 1992. № 9. С. 75-79. [in Russian]
  72. Ковалев, Г. И., Зверева, Н. С., Денисов, Е. Т. Кинетические закономерности распада гидропероксидов в реактивных топливах // Нефтехимия. 1981. Т. 21, № 6. С. 909-915. [in Russian]
  73. Майзус, З. К., Скибида, И. П., Гагарина, А. Б. Окисление углеводов в жидкой фазе в присутствии соединений металлов переменной валентности // Журн. физ. химии. // 1975. № 10. С.249-250. [in Russian]
  74. Скибида, Н. П. Кинетика и механизм распада органических гидроперекисей в присутствии соединений металлов переменной валентности // Успехи химии. 1975. Т. 44, № 10. С. 1729-1745. [in Russian]
  75. Леванов, А.В., Антипенко, Э.Е., Введение в химическую кинетику// Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова//

- Химический факультет кафедры физической химии. Москва 2006. [in Russian]
76. Мельников, М. Я. Фотохимия пероксидных радикалов в твердой фазе и на активированной поверхности твердых тел // УДК 541.14. [in Russian]
  77. Шур, А.М. Высокмолекулярные соединения. 1981 // УДК: 541.6 //с. 656. [in Russian]
  78. Брукса, Б. Т., Бурда, С. Э., Куртца, С. С., Шмерлинга, Л. Химия углеводородов нефти. [in Russian]
  79. Мирский, Я. В., Вотлохин, Ю. З., Ремова, М. М. и др. Исследование денормализованных дизельных фракций, полученных при адсорбционном выделении нормальных парафиновых углеводородов в пседосжиженном слое цеолита // Нефтепереработка и нефтехимия. 1977. №1. С. 7-9. [in Russian]
  80. Зрелов, В. Н., Красная, Л. В., Постникова, Н. Г. Люминесцентно-хроматографические микрометоды определения углеводородного состава дизельных топлив // Химия и технология топлив и масел. 1981. № 11. С. 48-49. [in Russian]
  81. Ковалев, Г. И., Денисов, Е. Т., Катернога, Р. А. Оценка эффективности ингибиторов окисления углеводородного топлива растворенным кислородом // Нефтехимия. 1977. №3. С. 444-448. [in Russian]
  82. Попова, Т. В., Вишнякова, Т. П., Юречно, В. В., Фролов В. И. Окисляемость и стабилизация экологически чистого дизельного топлива // Химия и технология топлив и масел. 1995. № 3. С. 18-20. [in Russian]
  83. Raidma, E., Soone, J. Põlevkiviõli baasil kütteõlide omadusi parandavate additiivide saamise võimaluste, omaduste ja kasutamise efektiivsuse uurimine, TTÜ Põlevkivi Instituudi aruanne, Kohtla- Järve, 2001 а. [in Estonian]
  84. Зеленин, Н. И., Никитин, Е. Е., Файнберг, В.С. Смола прибалтийских сланцев – сырья для получения многофункциональных присадок к топливам и маслам // Химия и технология топлив и масел. 1976. № 6. С. 30-33. [in Russian]
  85. Ковалев, Г. И., Герасимова, А. В., Никонова, А. Г. Экстракционный метод оценки эффективности ингибиторов окисления реактивных топлив // Нефтехимия. 1982. Т.22, №3. С. 412-417. [in Russian]
  86. Зворыгина, О. Б., Курамшин, Э. М., Гумерова, В. К. и др. Исследование фенольных и аминных антиоксидантов для стабилизации среднестиллятных топлив // Глубокая переработка углеводородного сырья // Сб. науч. тр. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1993. Вып. 2. С. 111-116. [in Russian]
  87. Зеленин, Н.И., Никитин, Е.Е., Файнберг, В.С. Смола прибалтийских сланцев – сырья для получения многофункциональных присадок к топливам и маслам // Химия и технология топлив и масел, №6, 1976, с.30-33. [in Russian]
  88. Гуреев, А. А., Саблина, З. А. Влияние строения соединений из класса шиффовых оснований на их свойства как деактиваторов металлов //

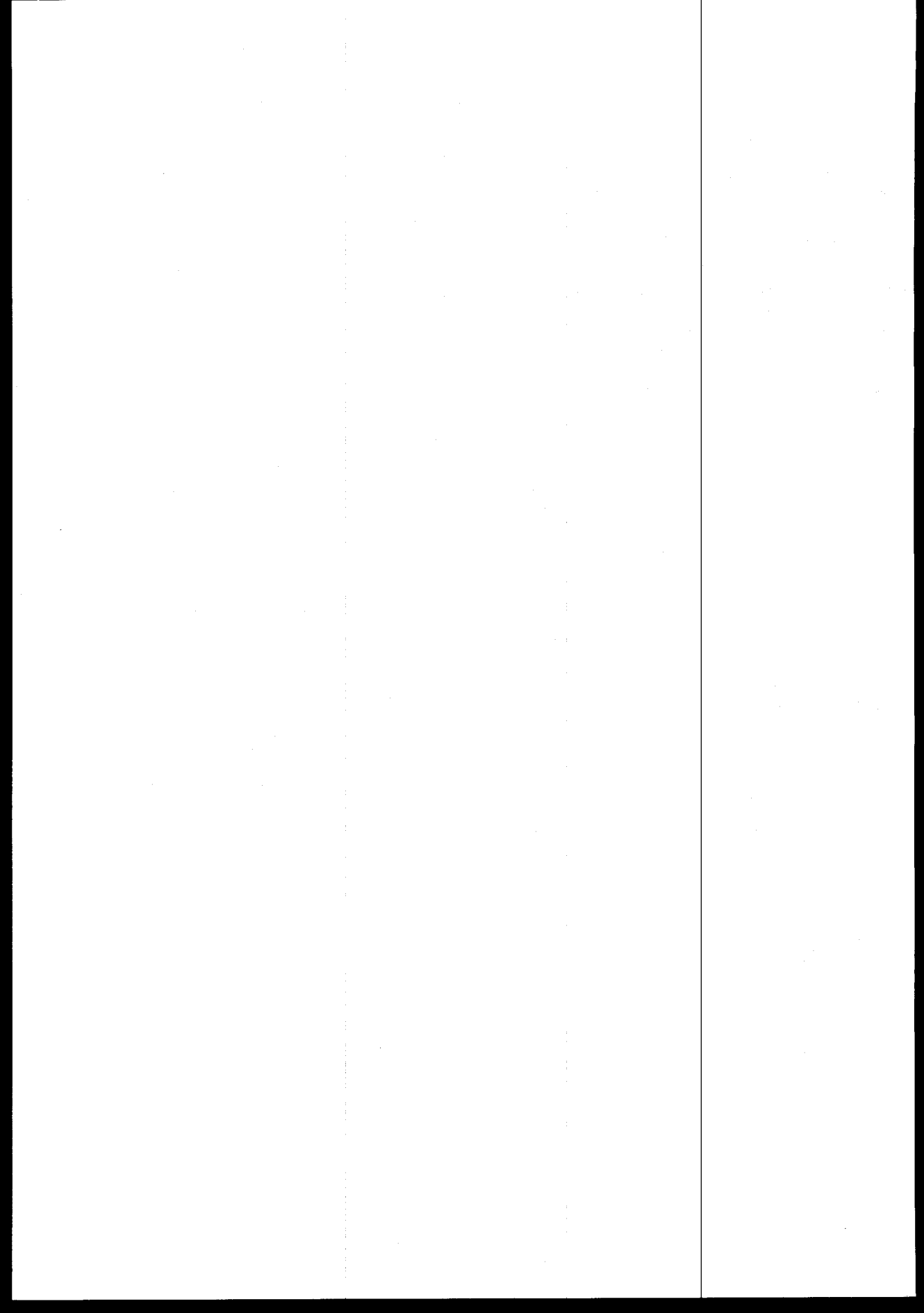
- Докл. АН СССР. 1956. Т. 111, № 1. С. 110-113. [in Russian]
89. Raidma, E., Soone, J. Tehnoloogia põlevkiviõli fraktsioonidest additiivide saamise kütteõli omaduste parandamiseks, TTÜ Põlevkivi Instituudi aruanne, Kohtla -Järve, 2000.a. [in Estonian]
  90. Гук, А. Ф., Цепалов, В. Ф. Влияние вязкости среды на скорость образования радикалов при распаде инициатора азо-бис-изобутиронитрила в реакции окисления полистирола в растворе антиоксидантов // Кинетика и катализ. 1971. Вып. 12, № 4. С. 910. [in Russian]
  91. Денисов, Е. Т., Эмануэль, Н. М. Катализ солями металлов переменной валентности в реакциях жидкофазного окисления // Успехи химии. 1960. Т. 29, № 12. С. 1409-1438.1729-1745. [in Russian]
  92. Данилов, А. М., Талисман, Е. А., Горенков, А. Ф. Соединения диенофенолы, как ингибиторы смолообразования в топливах // Нефтехимия и нефтепереработка. 1985. Т.25, №4. С.826-828. [in Russian]
  93. Raidma, E., Soone, J. Diislikütuse additiivide saamisvõimaluste uurimine põlevkiviõli fraktsioonist 320 - 360 °С, produktide omaduste ja kasutamise efektiivsuse määramine ning tootmise tehnoloogia väljatöötamine, TTÜ Põlevkivi Instituudi aruanne, 2001.a. [in Estonian]
  94. Березин, И. В., Денисов, Е. Т., Эмануэль, Н. М. Окисление циклогексана //М. Изд-во МГУ, 1962. 302 с. [in Russian]
  95. Эмануэль, Н. М., Гал, Д. Окисление этилбензола (модельная реакция)// М. Наука, 1984. 376с. [in Russian]
  96. Белова, Л. Н., Карпухина, Г. В., Майзус, З. К. Синергизм антиокислительного действия ароматических аминов и фенолов // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231, № 2. С. 369-372. [in Russian]
  97. Серегин, Е. П., Лихтерова, Н. М., Горенков, А. Ф. Влияние ионола на образование отложений прямогонными реактивными топливами // Химия и технология топлив и масел. 1990. № 11. С. 20. [in Russian]
  98. Корнев, К. Д. Влияние алкилфенолов на коллоидную структуру детергентно-диспергирующих присадок // Химия и технология топлив и масел. 1992. № 5. С. 32-34. [in Russian]
  99. Зворыгина, О. Б., Курамшин, Э. М., Имашев, У. Б. Кинетические закономерности окисляемости прямогонного дизельного топлива и его компонентов // Уфа, 1992. С. 88-94. [in Russian]
  - 100.Зворыгина, О. Б., Курамшин, Э. М., Имашев, У. Б. Газойлевые фракции вторичных процессов переработки нефти как компоненты дизельного топлива // Глубокая переработка углеводородного сырья: Сб. науч. тр.// М. ЦНИИТЭнефтехим, 1992. Вып. 1. С. 95-106. [in Russian]
  - 101.Зворыгина, О. Б. Окисление и стабилизация углеводородных компонентов дизельных топлив // Автореф. канд. дис. //Уфа, 1994. [in Russian]
  - 102.Зейналова, Г. А. Многофункциональная алкилфенольная присадка // Химия и технология топлив и масел. 1989. № 2. С. 14-15. [in Russian]
  - 103.Кулиев, А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам // 2-е

- изд. перераб. Л. Химия, 1985, 312 стр. [in Russian]
104. Абдулов, Н. Т. Монофункциональные присадки на основе сульфометилированных алкилфенолов к смазочным маслам // ХТТМ, 1999, № 3, с.42-43 [in Russian]
  105. Радченко, Н. Г. Исследования в области использования нейтральных кислородных соединений сланцевой смолы в качестве антикоррозионных присадок к горючему и смазочным маслам. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Ленинградский инженерно-экономический ин-т. им. П. Тольятти, 1974. [in Russian]
  106. Белинский, В. П., Бейко, Ю. О. Установка для ускоренного определения устойчивости реактивных топлив к окислению // Химия и технология топлив и масел. 1998. № 1. С. 22-24. [in Russian]
  107. Кошелев В. Н., Голубева И. А., Клинаева Е. В. Стабилизация экологически чистого дизельного топлива композиционными присадками // Химия и технология топлив и масел. 1996. № 4. С. 29-31. [in Russian]
  108. Гуреев, А. А., Серегин, Е. П., Азеев, В. С. Квалификационные методы испытаний нефтяных топлив // М. Химия, 1984. 117 с. [in Russian]
  109. Лихтерова, Н. М., Литвинов, И. А., Городецкий, В. Г. Влияние дисперсной фазы на термоокислительную стабильность среднедистиллятных топлив // Химия и технология топлив и масел. 1994. № 6. С. 17-18. [in Russian]
  110. Миронов, В. Я., Янковский, С. А. Спектроскопия в органической химии // М. Химия, 1985. 232 с.
  111. Patenditaotluse number P200100264, patenditaotleja Tallinna Tehnikaülikool [in Estonian]
  112. Саблина, З. А., Широкова, Г. Б., Ермакова, Т. И. Лабораторные методы оценки свойств моторных и реактивных топлив // М. Химия, 1978. 283с. [in Russian]
  113. Muoni, R., Jarviste, R., Soone, J. Change in the Properties of Diesel Fuel during its Storage // Khimiya Tverdogo Topliva. 2007. №3, pp 71-76.
  114. Jarviste, R., Muoni, R., Soone, J. Fuel Additives Based on Shale Oil // Khimiya Tverdogo Topliva. 2007. №5, pp 71-74.
  115. Jarviste, R., Muoni, R., Soone, J., Riisalu H., Zaidentsal L. Diesel Fuel Oxidation in Storage // Khimiya Tverdogo Topliva. 2008. №2, pp 71-76.
  116. Instruction manual. The Ricardo cussions standard hydra engine and test bed. Details of the Engine, Test Bed, and Control systems, 1991
  117. Лوماкин, С. П., Долматов, М. Ю., Кондрашева, Н. К. и др. Оптическая плотность как показатель нагарообразующей способности тяжелых топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. 1989. №2. С.6-7. [in Russian]
  118. Sohär, P., Holly S. Absorption spectra in the infrared region. Budapest . 1975. pp 93-135

ARTICLE 1

R. Muoni, R. Jarviste, J. Soone, and H. Riisalu. Change in the Properties of Diesel Fuel during Its Storage

*ISSN 0361-5219, Solid Fuel Chemistry, 2007, Vol.41, №3, pp.188-192.  
Allerton Press. Inc., 2007*





*Российская академия наук*

# **ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА**

№ 3 2007 Май–Июнь

Основан в январе 1967 г.  
Выходит 6 раз в год  
ISSN: 0023-1177

*Журнал издается под руководством  
Отделения химии и наук о материалах РАН*

*Главный редактор*  
А.Л. Лapidус

**Редакционная коллегия:**

Г.С. Головин, А.Ю. Крылова, Ю.Г. Кряжев,  
Б.Н. Кузнецов, И.И. Лиштван, В.В. Лунин,  
В.Н. Пармон, В.И. Саранчук, Ю.Х. Сооне,  
В.Ф. Третьяков, О.Н. Чупахин, Н.Н. Шипков,  
М.Я. Шпирт (*ответственный секретарь*)

*Заведующая редакцией* Н.А. Глинка

Адрес редакции: 119049, ГСП-1, Москва, Мароновский пер., 26  
тел. (495) 238-23-56  
E-mail: dixi6@mail.ru; admaron@naukaran.ru

Москва  
Научно-производственное объединение  
«Издательство “Наука”»

## Change in the Properties of Diesel Fuel during Its Storage

R. T. Muoni<sup>a</sup>, R. T. Jarviste<sup>a</sup>, J. H. Soone<sup>b</sup>, and H. J. Riisalu<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Oil Shale Research Institute, Tallinn University of Technology, Kohtla-Järve, Estonia  
e-mail: jyri.soone@ttu.ee

<sup>b</sup> Fuel Research and Testing Laboratory, Oil Shale Research Institute, Tallinn University of Technology, Kohtla-Järve, Estonia

e-mail: riisalu@staff.ttu.ee

Received November 2, 2006

**Abstract**—The European quality standards for diesel fuel suggest that its characteristics should correspond to the special design of diesel engines and to their operating cycle after long-term fuel storage as well. Changes in the properties of diesel fuel with time under different conditions of storage of fuel containers were analyzed in this study. Three-year-long monitoring revealed that only the flash point of the diesel underwent significant changes, becoming below the limiting minimum temperature. The introduction of an appropriate additive elevates the flash point to the required level, thereby making it eligible for service again.

DOI: 10.3103/S0361521907030111

### THE STORAGE OF DIESEL FUEL

Diesel fuel, which is usually obtained from petroleum distillates, is designed for use in diesel engines. In a diesel engine, an air–fuel mixture is produced immediately in the combustion chamber in a very short period of time [1].

Injected fuel atomized at a high-pressure is mixed with hot air, vaporizes, and ignites. The compressed-air pressure is 30–40 kg/cm<sup>2</sup> and the temperature is 550–650°C. A quality diesel fuel should provide a continuous fuel delivery in any regime, an easy start-up of the engine, the rapid formation of the air–fuel mixture, easy ignition, uniform combustion, low corrosion of engine parts, and minimal soot and gum deposition.

Diesel fuel must comply with strict requirements [2]. There are a number of characteristics established to determine its quality, their ranges and test methods are specified by the EN 590:2004 standard [3] as shown in Table 1.

Diesel fuel is a complex mixture of hydrocarbons, which also contains compounds of other types in small amounts and special additives. During a long-term storage of such a mixture, the occurrence of oxidation, condensation, and evaporation processes and other reactions dependent on storage conditions is possible. These processes can alter the performance characteristics to bring them beyond the limits imposed by the standard.

Meanwhile, diesel engines are employed in many transportation vehicles and machines that operate both indoors and outdoors at places to which fuel can be supplied only seasonally. Thus, there is a problem of pres-

ervation of the properties of the fuel over a rather long time span. The fuel must retain the quality characteristics required by the standard during storage under various climatic conditions in containers made from different materials. Long-term storage brings about two more problems. First, it is not always possible to perform the complete analysis of fuel according to the standard test methods. However, if it is known which characteristics vary upon long-term storage, the determination can be limited to only these characteristics in the proximate assessment of fuel quality.

Second, if fuel has partially lost its quality during long-term storage, it is necessary to find a way for its recovery via doping with appropriate additives.

The objective of this work was to monitor time changes in regular diesel fuel and, if need be, to find a way for recovery of fuel performance characteristics.

### EXPERIMENTAL

First, a complete analysis of a sample of regular summer diesel was performed according to the standard [3]. Then the fuel was dispensed into tinplate, aluminum, and plastic cans. One set of containers was stored outdoors (from –30 to +30°C), and another set was held indoors (from +4 to +25°C). The fuel was sampled each month for complete analysis over 45 months (Table 1, Fig. 1).

To recover the properties of diesel fuel, three additives were examined (Table 2): Ravenol Scooter 2-T semisynthetic two-stroke engine oil (A-1), the additive SO-2E obtained from crude shale oil (A-2), and technical-grade ionol (A-3). A required number of samples

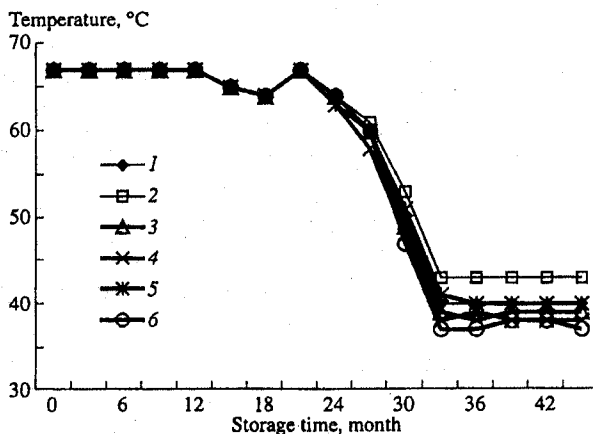


Fig. 1. Change in the diesel flash point with time depending on storage conditions: indoors in (1-3) tinplate, aluminum, and plastic containers, respectively, and outdoors in (4-6) tinplate, aluminum, and plastic containers, respectively.

were withdrawn from the six fuel containers, and an additive of each type was introduced in amounts of 0.05, 0.1, 1.0, and 2.0% into each sample. The samples were allowed to stay for 10-12 days, and then the flash point was determined. The results are presented in Table 3 and Figs. 2-4.

#### RESULTS AND DISCUSSION

As follows from the data presented in Table 1, most characteristics of the diesel fuel comply with the standard even after a three-year storage, regardless of the container materials and storage conditions. The exception is the flash point. Thus, on the basis of these data, we

may conclude that it is sufficient to determine the flash point for the preliminary assessment of diesel quality after long term-storage. The flash point is the temperature at which hot fuel vapor and the surrounding air form a mixture that ignites with a light explosion [2].

The flash point of diesel fuel according to the EN 590:2004 standard should be above 55°C.

If the flash point is depressed, diesel fuel can cause undesirable knocking in an engine and, as a result, its rough running. The dependence of the flash point on the container material and storage conditions is shown in Table 3, and the dynamics of its change is illustrated in Fig. 1.

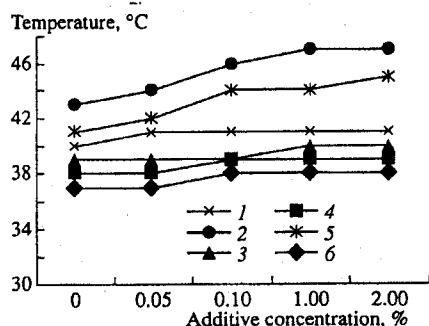


Fig. 2. Effect of additive A-1 on the flash point of diesel fuel stored indoors in (1-3) tinplate, aluminum, and plastic containers and outdoors in (4-6) tinplate, aluminum, and plastic containers, respectively.

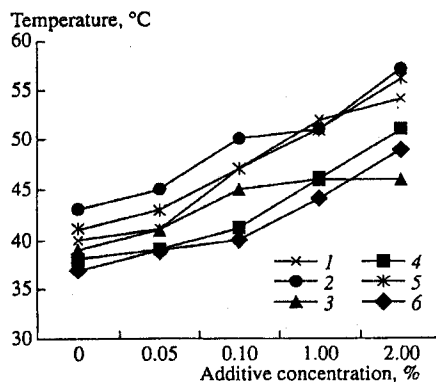


Fig. 3. Effect of additive A-2 on the flash point of diesel fuel stored indoors in (1-3) tinplate, aluminum, and plastic containers and outdoors in (4-6) tinplate, aluminum, and plastic containers, respectively.

Table 1. Technical characteristics of diesel fuel after storage in tinplate, aluminum, and plastic containers indoors and outdoors for more than three years

Property	Test method	Standard		Characteristic of test diesel	Characteristics after three-year storage						
		min	max		indoor can			outdoor can			
					tinplate	aluminum	plastic	tinplate	aluminum	plastic	
Cetane number	EN ISO 5165	51.0	-	55	55	54	55	55	55	54	54
Cetane index	EN ISO 4264	46.0	-	54	54.7	54.4	53	53	53	53	53
Density at 15°C, kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 3675	820	845	833	832	832	832	832	832	832	832
Polycyclic aromatic hydrocarbons, wt %	EN 12916	-	11	8	10	10	10	10	10	10	10
Sulfur content, mg/kg	EN ISO 20846	-	50.0	40	40	40	40	40	40	40	40
Flash point, °C	EN ISO 2719	>55	-	78	40	43	39	38	41	37	37
Carbon residue CCR (from 10% distillation residue), wt %	EN ISO 10370	0.30	0.30	0.24	0.26	0.26	0.28	0.28	0.26	0.27	0.27
Ash content, wt %	EN ISO 6245	-	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0
Water content, mg/kg	EN ISO 12937	-	200	0	0	0	0	0	0	0	0
Total contamination, mg/kg	EN 12662	-	24	0	0	0	0	0	0	0	0
Corrosivity to copper (3 h at 50°C), class	EN ISO 2160	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Oxidation stability, g/m <sup>3</sup>	EN ISO 12205	-	25	18	18	18	17	19	17	17	17
Lubricity, corrected wear scar diameter (wsd 1.4) at 60°C, µm	ISO 12156-1	-	460	340	350	350	350	350	350	350	350
Viscosity at 40°C, mm <sup>2</sup> /s	EN ISO 3104	2.00	4.50	2.96	2.96	2.96	2.98	2.97	2.97	2.97	2.97
Fractional composition:	EN ISO 3405										
distilled at 250°C, vol %		85	<65	33	33	33	33	33	33	33	33
distilled at 350°C, vol %				93	93.5	93.5	93.5	93.5	93.5	93	93
95 vol % distilled at temperature, °C			360	357	354.5	354	354	354	354	354	354

Table 2. Characterization of test additives

Property	Characteristic	Test method
Additive A-1		
Color	Red	
Density (at 15°C), g/cm <sup>3</sup>	0.872	DIN 51757
Viscosity (at 40°C), mm/s	64.6	DIN 51562
Viscosity (at 100°C), mm/s	9.56	DIN 51562
Viscosity index	129	ISO 2909
Flash point, °C	84	ISO 2592
Additive A-2		
Appearance	Mobile liquid	Visual
Ash content, %	Traces	EN ISO 6245
Water content, %	0.5	ISO 3733
Acid number, mg KOH/g	1.8	ISO 6618
Flash point Cleveland open cup, °C	100	EN ISO 2719
Density (at 20°C), g/cm <sup>3</sup>	1020	EN ISO 2719
Dynamic viscosity (at 20°C), mm/s	115	EN ISO 3106
Additive A-3		
Appearance	White crystalline powder without foreign impurities	--
Mass fraction of base substance, (%), at least	99.7	--
Mass fraction of other alkylphenols (%), at most	0.3	--
Water content, %	None	--
Phenol content, %	The same	--
End boiling point (°C) within	69.5–70.0	--
Difference between the onset and end of melting (°C), at most	1.0	--
Crystallization temperature (°C), at least	69	--
Ash content (%), at most	0.01	--

Table 3. Effect of additives on the flash point of diesel fuel

Storage conditions	Container material	Flash point (°C) of diesel in the presence of additives												
		additive-free, after 3-year storage	A-1				A-2				A-3			
			additive content, %											
			0.05	0.1	1.0	2.0	0.05	0.1	1.0	2.0	0.05	0.1	1.0	2.0
Indoors	Tinplate	40	41	41	41	41	41	47	52	54	50	55	56	56
	Aluminum	43	44	46	47	47	45	50	51	56	52	57	57	57
	Plastic	39	39	39	40	40	41	45	46	46	46	51	55	55
Outdoors	Tinplate	38	38	39	39	39	39	41	46	51	50	54	56	56
	Aluminum	41	42	44	44	45	43	47	51	57	52	57	57	57
	Plastic	37	37	38	38	38	39	40	44	49	45	53	55	55

Regular diesel fuel retained its flash point for one and a half years within the limits of measurement error and up to two years within the range specified by the standard. After this period, a dramatic decrease in the

flash point to 37–43°C took place during half a year depending on the storage conditions and container material. No further changes in the flash point occurred whatever the storage time was after this period.

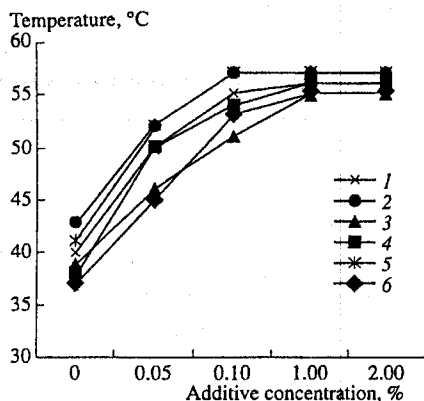


Fig. 4. Effect of additive A-3 (ionol) on the flash point of diesel fuel stored indoors in (1-3) tinfoil, aluminum, and plastic containers and outdoors in (4-6) tinfoil, aluminum, and plastic containers, respectively.

Although the flash temperatures thus measured depend on the storage conditions and container material, the difference lies in the range of a few degrees both for cans made from the same material under different storage conditions and the cans made from different materials under identical storage conditions. Consequently, both metal and plastic containers are useful for the storage of diesel fuel (especially indoors), although aluminum containers are slightly preferable, since the aluminum surface is the most inert and produces the least catalytic effect responsible for possible changes in the fuel.

Regardless of the storage conditions and container materials, the quality of diesel fuel should be adjusted by doping with additives after two-year storage.

The data presented in Fig. 2 show that the doping of the fuel with the two-stroke engine oil (additive A-1), which has a higher intrinsic flash point, does not elevate the diesel flash temperature to the required level and an

increase in the additive concentration above 1% has no practical effect.

The use of additive A-2 obtained from shale oil turned out to be more effective. Depending on its concentration, it was possible to increase the flash point by 8-15°C (Table 3, Fig. 3) and to make the fuel stored in the aluminum container meet the standard requirements. The effect of A-2 on the fuel stored in the plastic containers was less noticeable.

The best results were obtained with the use of the conventional additive ionol (Fig. 4). In this case, the fuel stored in metal containers complied with the standard requirements at as low an additive concentration as 0.1%. These results are explained in terms of the fact that ionol is a strong inhibitor of oxidation processes in fuels and plastics and retards the onset of combustion, thereby elevating the flash point to the required level.

## CONCLUSIONS

Thus, to meet the European standard EN 590:2004, regular diesel fuel can be stored both indoors and outdoors in metal and plastic containers for at most two years.

During long-term storage, it is necessary to monitor the flash point of the fuel and, whenever needed, to adjust it via admixture of 0.1-1.0% ionol. Diesel fuel best retains its properties indoors in aluminum containers. Plastic containers can be recommended for short-term (up to a year and a half) storage of diesel.

## REFERENCES

1. Gurevich, A.M. and Sorokin, E.M., *Traktory i avtomobili* (Tractors and Automobiles), Moscow: Kolos, 1978, 4 ed.
2. Pokonova, Yu.V., *Nef' i nefteprodukty: Spravochnik* (A Handbook of Petroleum and Petroleum Products), St. Petersburg: FNO NPO Mir i Sem'ya, 2003.
3. *European Standard EN 590:2004: Automotive Fuels—Diesel—Requirements and Test Methods*.
4. Kuliev, A.M., *Khimiya i tekhnologiya prisadok k maslam i toplivam* (Chemistry and Technology of Oil Additives), Leningrad: Khimiya, 1985.

ARTICLE 2

R. Jarviste, R. Muoni, J. Soone, and H. Riisalu. Fuel Additives  
Based on Shale Oil

*ISSN 0361-5219, Solid Fuel Chemistry, 2007, Vol.41, №5,  
pp.316-319. Allerton Press. Inc., 2007*

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page. The text is arranged in several paragraphs and is centered on the page.



*Российская академия наук*

# **ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА**

**№ 5 2007 Сентябрь–Октябрь**

Основан в январе 1967 г.  
Выходит 6 раз в год  
ISSN: 0023-1177

*Журнал издается под руководством  
Отделения химии и наук о материалах РАН*

*Главный редактор*

**А.Л. Лapidус**

**Редакционная коллегия:**

Г.С. Головин, А.Ю. Крылова, Ю.Г. Кряжев,  
Б.Н. Кузнецов, И.И. Лиштван, В.В. Лунин,  
В.Н. Пармон, В.И. Саранчук, Ю.Х. Сооне,  
В.Ф. Третьяков, О.Н. Чупахин, Н.Н. Шипков,  
М.Я. Шпирт (*ответственный секретарь*)

*Заведующая редакцией Н.А. Глинкина*

*Адрес редакции:* 119049, ГСП-1, Москва, Мароновский пер., 26  
тел. (495) 238-23-56

E-mail: dixi6@mail.ru; admaron@naukaran.ru

**Москва**

**Научно-производственное объединение  
«Издательство “Наука”»**

## Fuel Additives Based on Shale Oil

R. T. Jarviste, R. T. Muoni, J. H. Soone, and H. J. Riisalu

*Oil Shale Research Institute, Tallinn University of Technology, Kohtla-Järve, Estonia*

*e-mail: jyri.soone@ttu.ee*

*Fuel Research and Testing Laboratory, Oil Shale Research Institute, Tallinn University of Technology,*

*Kohtla-Järve, Estonia*

*e-mail: riisalu@staff.ttu.ee*

Received December 1, 2006

**Abstract**—Multifunctional diesel fuel additives SOMAN and SO-2E were obtained on the basis of kukersite shale oil fractions. Possibilities for the practical application of the additives in diesel engines under actual service conditions were considered. It was shown that the use of the additives decreases fuel consumption and improves the performance characteristics of the engine, including reduction in the amount of exhaust gases.

DOI: 10.3103/S0361521907050096

Diesel fuel used in internal-combustion engines has to meet strict requirements of the EN 590:2004 standard [1]; the fuel quality characteristics are described in [2]. Diesel fuel, which is usually obtained from petroleum, is a complex mixture of various hydrocarbons. To improve the quality of motor fuels, they are doped with various additives [3-6], including those for reaching more complete fuel combustion [5] and reducing the amount of exhaust gases [4, 6].

During the semicoking of kukersite shale lumps in a generator (vertical shaft retort) in a transverse flow of a heat transfer gas (Kiviter process), the thermal degradation of the shale takes place. The process results in shale oil, water, and producer gas, with the retorting shale oil being a feedstock for the manufacture of a number of commercial products including fuel additives [7]. The shale oil has a complex composition and contains from 400 to 1000 individual chemical compounds (according to different data), which can arbitrarily be divided into three main groups: hydrocarbons (~40%), phenols (~30%), and neutral oxygen compounds (~30%) [8-10].

It was shown [7] that the shale oil components, especially, neutral oxygenated compounds, possess properties that prevent oxidation, wear, and corrosion. These properties will work in favor of the performance of fuels and lubricating oils if the compounds are used as additives. The presence of hydrocarbons is a good prerequisite for the compatibility of the base oil with the additives, thus making it unnecessary to dissolve the additives before their introduction. Additives based on shale oil are ash-free; therefore, they create a lesser environmental hazard than the classical metal-containing additives.

The objective of this work was to experimentally study the feasibility of manufacture of an additive for diesel fuel from shale oil, to determine the performance characteristics of the products, and to test the performance of additive-doped liquid fuels under actual service conditions.

### EXPERIMENTAL

By distillation of shale oil, we obtained two fractions with boiling ranges of 230-320 and 320-360°C, which were used for the preparation of additives (Table 1).

The additive SO-2E was prepared on the basis of the 320-360°C fraction of shale oil to match against the organometallic (Mg, Mn) additive SOMAN prepared from the 230-320°C fraction. The performance characteristics of the additives prepared from the shale oil fractions are presented in Table 2.

### RESULTS AND DISCUSSION

The performance of the additives were tested under actual service conditions in five Scania bus engines of different years of manufacture. Summer diesel fuel was doped with a corresponding additive in an amount of 0.1%. The performance characteristics of the doped fuels are given in Table 3 together with the established standards for diesel fuel. The data show that the performance characteristics of the diesel fuel remain within the limits of the standard after doping (with the exception of the ash content in the presence of SOMAN). The engine performance was determined in terms of the exhaust composition and fuel consumption (Table 4).

Table 1. Technical characteristics of 230–320 and 320–360°C fractions of shale oil

Property	Fraction		Test method; Standard
	230–320°C	320–360°C	
Density at 20°C, kg/m <sup>3</sup>	976	1030	EN ISO 3675:2000
Moisture content, %	0	0	ISO 3733:1999
Ash content, %	0	0	EN ISO 6245:2003
Mechanical impurities, %	0	0	EN 652:1994
Pour point, °C	–35	–9	ISO 3016:1994
Pensky–Martens flash point, °C	110	152	EN ISO 2719:2003
Kinematic viscosity (at 80°C), mm <sup>2</sup> /s	2.3	27.3	EN ISO 3104:2000
Specific viscosity (at 80°C), °E (Engler degree)	1.13	3.8	ASTMD 1665:1998
Dynamic viscosity (at 20°C), mPa s	119	2307	EN ISO 3104:2000
Fractional composition:			EN ISO 3405:2000
initial boiling point, °C	225	290	
distilled off (vol %) below °C:			
240	6	–	
260	30	–	
280	78	–	
300	92	4	
320	–	10	
340	–	26	
360	–	64 (78)	
Average molecular mass	233	329	Ebullioscopy
Group composition, %:			Reverse adsorption on an im-
Alkanes and cyclanes	11	3	mobile phase followed by elu-
Alkenes	19	4	tion with a solvent
Aromatic hydrocarbons	34	31	
Neutral oxygen-containing compounds	20	25	
Phenols	16	37	

Table 2. Characterization of the additives SO-2E and SOMAN obtained from shale oil fractions

Property	Additive		Test method
	SO-2E	SOMAN	
Appearance	Mobile liquid	Liquid	Visual
Ash content, %	Traces	5.5	EN ISO 6245:2003
Water content, %	0.5	3.2	ISO 3733:1999
Acid number, mg KOH/g	1.8	22.0	ISO 6618:1997
PM flash point, °C	100	112	EN ISO 2719:2003
Density (at 20°C), g/cm <sup>3</sup>	1020	1025	EN ISO 3675:2000
Dynamic viscosity (at 20°C), mPa s	115	337	EN ISO 3104:2000
Average molecular mass	336	–	Ebullioscopy

**Table 3.** Technical characteristics of additive-free summer diesel fuel and that after doping with SO-2E and SOMAN additives

Property	Standard		Additive-free fuel	Fuel with additive		Test method
	min	max		SO-2E	SOMAN	
Cetane number	51.0	—	54	55	54	EN ISO 5165:1999
Cetane index	46.0	—	48	49	48	EN ISO 4264:2000
Density at 15°C, kg/m <sup>3</sup>	820	845	840	845	345	EN ISO 3675:2000
Amount of polycyclic aromatic hydrocarbons, wt %	—	11	7	7	7	EN 12916:2000
Sulfur content, mg/kg	—	50.0	40	41.4	42	EN ISO 20846:2004
PM flash point, °C	above 55	—	68	66	66	EN ISO 2719:2003
Carbon residue (on 10% distillation residue)	—	0.30	0.20	0.20	0.21	EN ISO 10370:1996
Ash content, wt %	—	0.01	0	0	0.02	EN ISO 6245:2003
Water content, mg/kg	—	200	0	0	0	EN ISO 12937:2002
Total contamination, mg/kg	—	24	0	0	0	EN 12662:1997
Copper strip corrosion (3 h at 50°C)	I	I	I	I	I	EN ISO 2160:2004
Oxidation stability, g/m <sup>3</sup>	—	25	18	18	18	EN ISO 12205:1996
Lubricity, corrected wear scar diameter (wsd 1.4) at 60°C, μm	—	460	370	368	369	ISO 12156-1:2006
Viscosity at 40°C, mm <sup>2</sup> /s	2.00	4.50	3.60	3.65	3.65	EN ISO 3104:2000
Distillation:						
recovered at 250°C		<65	30.5	30.5	30.5	EN ISO 3405:2000
recovered at 350°C	>85		94.0	95.0	95.0	
95 vol % recovered at temperature, °C		360	356.0	351.0	351.0	

**Table 4.** Composition of exhaust gas and fuel consumption by Scania buses operating on (1) standard diesel fuel and the fuel doped with (2) SO-2E and (3) SOMAN

Bus manufacture year	Kilometerage	Additive															fuel consumption, l per 100 kma		
		1			2			3			1			2					
		O <sub>2</sub> , %			CO × 10 <sup>-4</sup> , %			CO <sub>2</sub> , %			NO <sub>x</sub> × 10 <sup>-4</sup> , %			SO <sub>2</sub> × 10 <sup>-4</sup> , %			1	2	3
1983	410000	18.6	19.1	18.3	421	418	428	1.4	1.2	1.5	264	227	267	0.03	0.01	0.03	41	39.3	41
1989	440000	19.0	17.8	18.0	285	280	286	1.1	0.9	1.2	232	220	236	0.03	0.04	0.05	39	37.6	39
1989	278000	18.0	17.2	18.1	296	290	296	1.2	1.0	1.3	174	167	181	0.04	0.02	0.06	42	40.6	42
1989	270000	18.5	18.8	18.5	386	378	387	1.4	1.2	1.4	249	184	250	0.03	0.02	0.04	43	41.4	43
2000	147000	18.6	18.9	18.8	189	183	191	1.3	1.1	1.4	228	215	231	0.02	0.01	0.03	40	38.6	41

From the experimental results, it follows that the amounts of CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, and SO<sub>2</sub> in the exhaust decrease and the fuel consumption becomes lower in the presence of SO-2E, thus indicating improvement in the engine operation efficiency. The testing of SOMAN did not produce favorable results. Thus, the ash-free additive SO-2E is more effective.

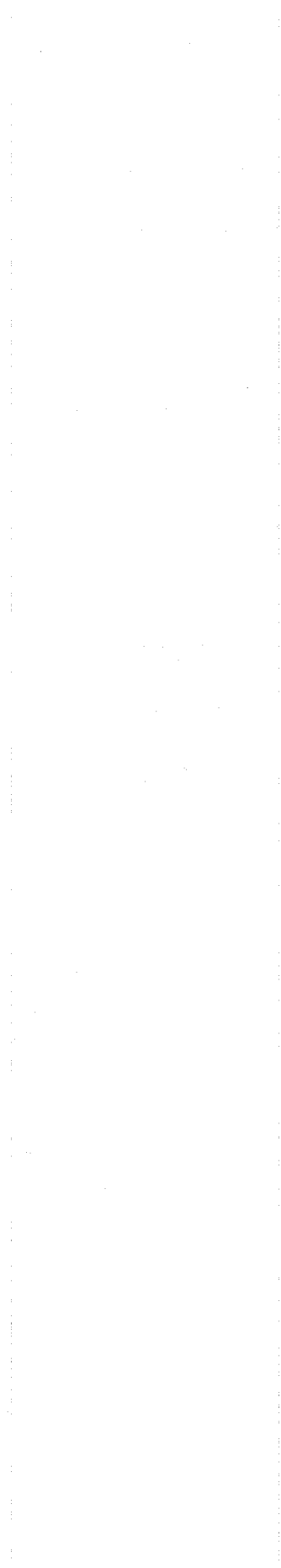
## CONCLUSIONS

It is possible to manufacture, on the basis of the 320–360°C fraction of shale oil, the multifunctional diesel fuel additive SO-2E, which reduces both the emission of noxious exhaust gases into the atmosphere and the fuel consumption.

The admixture of SO-2E does not push the fuel characteristics beyond the limits of accepted standards.

## REFERENCES

1. *European Standard EN 590:2004: Automotive Fuels—Diesel—Requirements and Test Methods.*
2. Kuliev, A.M., *Khimiya i tekhnologiya prisadok k maslam i toplivam* (Chemistry and Technology of Oil Additives), Leningrad: Khimiya, 1985.
3. Pokonova, Yu.V., *Neft' i nefteprodukty: Spravochnik* (A Handbook of Petroleum and Petroleum Products), Saint Petersburg: FNO NPO Mir i Sem'ya, 2003.
4. Fazliakhmetov, R.G., Shapiro, G.S., Sal'nikova, I.V., et al., *Khim. Tekhnol. Topliv Masel*, 1997, no. 4, p. 42.
5. Popova, O.V., Bashkatova, S.T., Vasil'eva, E.N., et al., *Khim. Tekhnol. Topliv Masel*, 1995, no. 2, p. 30.
6. Polivin, Yu.N., Trofimova, M.V., Karakhanov, R.A., et al., *Khim. Tekhnol. Topl. Masel*, 1993, no. 10, p. 30.
7. Zelenin, N.I., Nikitin, E.E., and Fainberg, V.S., *Khim. Tekhnol. Topliv Masel*, 1976, no. 6, p. 30.
8. Vasilyev, V.V., Purre, T.A., and Vetkov, N.N., *Oil Shale*, vol. 7, no. 3/4, p. 295.
9. *Spravochnik slantsepererabotchika* (Shale Processing Engineer's Handbook), Leningrad: Khimiya, 1988.
10. Koel, M., *Estonian Oil Shale* (1999): <http://www.kirj.ee/oilshale/Est-OS.htm>.



1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. This is particularly crucial for businesses that operate in highly regulated industries, where even the smallest discrepancies can have significant legal and financial consequences. The text emphasizes the need for a robust system of internal controls and regular audits to ensure the integrity of the data.

2. In addition to accurate record-keeping, the document highlights the importance of transparency and communication. Stakeholders, including investors, creditors, and regulatory bodies, have a right to know the true financial position of the organization. Clear and concise reporting is essential to build trust and maintain the confidence of these parties.

3. The document also addresses the challenges of data security and privacy. With the increasing reliance on digital systems, the risk of data breaches and unauthorized access has become a major concern. Implementing strong security protocols and encryption techniques is necessary to protect sensitive information and comply with relevant data protection laws.

4. Finally, the document stresses the importance of staying up-to-date with the latest accounting standards and regulations. The accounting profession is constantly evolving, and failure to keep abreast of these changes can lead to non-compliance and potential penalties. Continuous professional development and staying informed about industry trends are key to success in this field.

5. The second part of the document focuses on the practical aspects of financial reporting. It provides a detailed overview of the various financial statements, including the balance sheet, income statement, and cash flow statement, and explains how they are prepared and analyzed. The text also discusses the importance of providing clear and meaningful disclosures to accompany these statements, as this helps users to better understand the underlying transactions and events.

6. Furthermore, the document explores the role of the auditor in the financial reporting process. Auditors are independent third parties who provide an objective assessment of the financial statements and the underlying accounting records. Their work is essential to ensure the reliability and accuracy of the information presented to the public.

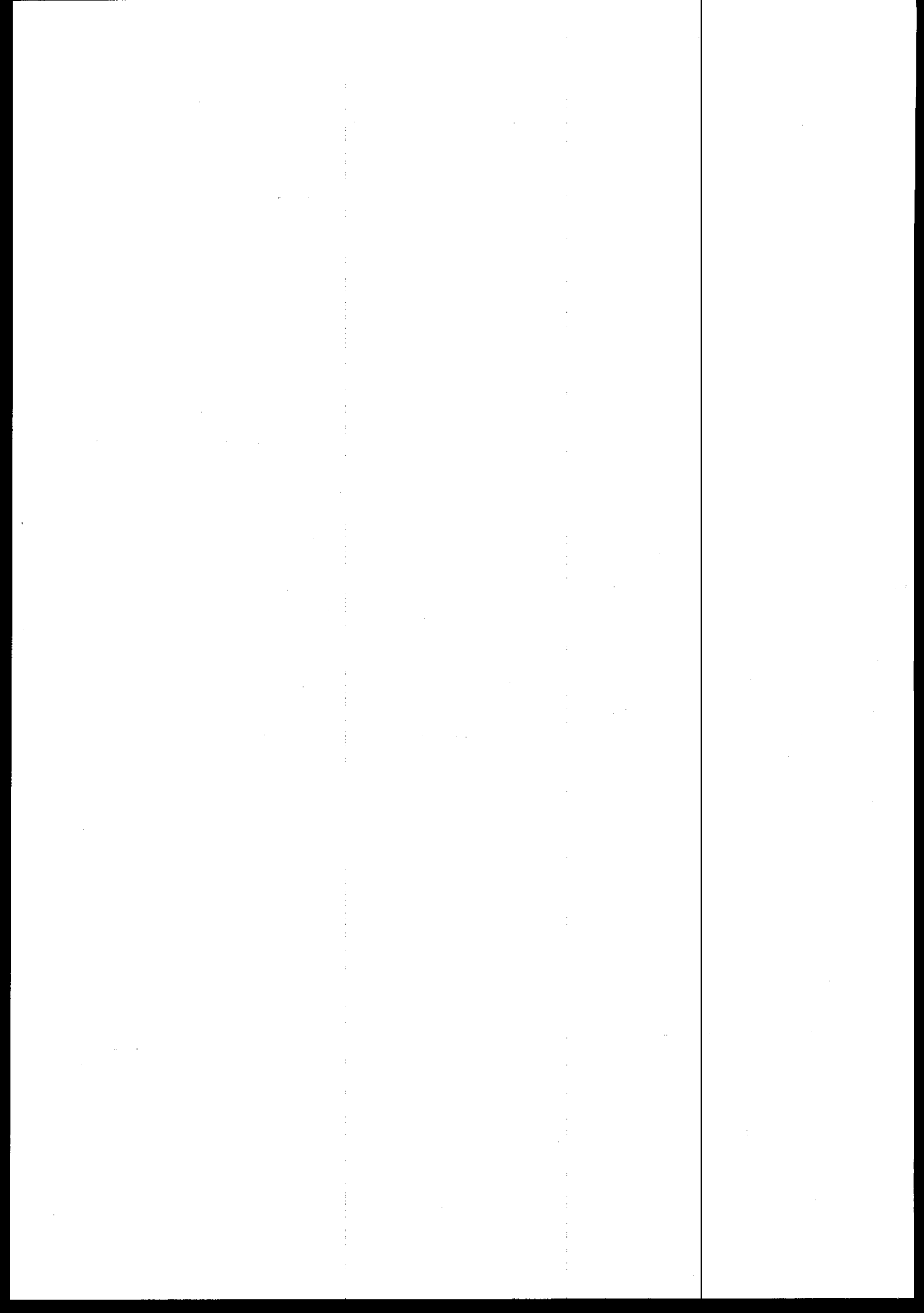
7. The document also touches upon the importance of ethical considerations in accounting. Accountants have a duty to act in the best interests of the public and to maintain the highest standards of integrity and objectivity. This includes being transparent about any potential conflicts of interest and adhering to a strict code of ethics.

8. In conclusion, the document provides a comprehensive overview of the key principles and practices of financial reporting. It emphasizes the importance of accuracy, transparency, and ethical conduct, and provides practical guidance on how to implement these principles in the real world. By following these guidelines, organizations can ensure that their financial reporting is reliable and trustworthy, and that they are fully compliant with all applicable laws and regulations.

ARTICLE 3

R. Jarviste, R. Muoni, J. Soone, H. Riisalu and L. Zaidentsal.  
Diesel Fuel Oxidation in Storage.

*ISSN 0361-5219, Solid Fuel Chemistry, 2008, Vol.42, №2,  
pp.71-76.*





*Российская академия наук*

# **ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА**

№ 2    2008    Март-Апрель

Основан в январе 1967 г.  
Выходит 6 раз в год  
ISSN: 0023-1177

*Журнал издается под руководством  
Отделения химии и наук о материалах РАН*

*Главный редактор*  
А.Л. Лапидус

## **Редакционная коллегия:**

Г.С. Головин, А.Ю. Крылова, Ю.Г. Кряжев,  
Б.Н. Кузнецов, И.И. Лиштван, В.В. Лунин,  
В.Н. Пармов, В.И. Саранчук, Ю.Х. Сооне,  
В.Ф. Третьяков, О.Н. Чапухин, Н.Н. Шипков,  
М.Я. Шпирт (*ответственный секретарь*)

*Заведующая редакцией* Н.А. Глишкина

*Адрес редакции:* 119049, ГСП-1, Москва, Мароновский пер., 26  
тел. (495) 238-23-56  
E-mail: dixi6@mail.ru; admaron@naukaran.ru

**Москва**  
**Научно-производственное объединение**  
**«Издательство «Наука»»**

---

© Российская академия наук, 2008 г.  
© Редакция журнала "Химия твердого топлива"  
(составитель), 2008 г.

## Diesel Fuel Oxidation in Storage

R. T. Jarviste<sup>a</sup>, R. T. Muoni<sup>b</sup>, J. H. Soone<sup>a</sup>, H. J. Riisalu<sup>b</sup>, and A. L. Zaidentsal<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Oil Shale Research Institute, Tallinn University of Technology, Kohtla-Järve, Estonia  
e-mail: jyri.soone@ttu.ee

<sup>b</sup>Fuel Research and Testing Laboratory, Oil Shale Research Institute, Tallinn University of Technology, Kohtla-Järve, Estonia  
e-mail: riisalu@staff.ttu.ee

Received July 2, 2007

**Abstract**—Diesel fuel should satisfy the European standards of quality even after long-term storage. The oxidation of diesel fuel, factors affecting this process, and their interaction mechanisms were studied in this work. Based on the results, conditions for the long-term storage of diesel fuel, including the type of storage tanks, can be determined.

DOI: 10.3103/S0361521908020134

Diesel fuel is a complex mixture of hydrocarbons [1]. Various processes, such as oxidation, condensation, and evaporation, may occur during the long-term storage of this mixture. The rate of the processes depends on the storage conditions. As experimentally found previously, the quality of diesel fuel after long-term storage depends on the material of containers (aluminum, steel, or plastic) along with other conditions [2].

The aim of this work was to study processes occurring in fuel in the course of long-term storage in containers and factors affecting these processes.

Under normal storage conditions, diesel fuels are in contact with a container wall material, which is either a metal alloy or a polymer composition. In the long-term storage of fuel, the wall surface material can affect the processes of hydrocarbon oxidation and condensation. In this case, both the main components of a construction material and dopants or stabilizing additives can exert an effect.

Tables 1 and 2 summarize the chemical compositions of an aluminum alloy and steel [3], respectively, which are used for the manufacture of storage tanks.

Note that, unlike iron, aluminum forms a dense oxide surface layer under the action of atmospheric oxygen. Thus, aluminum metal is completely or almost completely isolated from direct contact with fuel. The oxide layer also prevents contact between an aluminum alloy and other fuel components.

Fuel storage tanks can have a catalytic or stabilizing effect on the oxidation of fuel by dissolved oxygen.

It is well known that Al, Cu, Fe, Pb, Cr, and Sn metals are oxidation catalysts, whereas Mo, V, W, Zn, Mg, and Ni are oxidation inhibitors [1, 3]. Along with heterogeneous catalysis, the homogeneous catalysis of oxidation can occur in fuel under the action of dissolved salts. The participation of metals in the oxidation of hydrocarbon has been repeatedly studied. It was demonstrated that metals catalyze or inhibit oxidation; that is heterogeneous catalysis occurs on material surfaces [4].

Aluminum and iron exert a catalytic effect on the oxidation of diesel fuel by dissolved oxygen. Free radicals are formed from peroxide groups under the action of these metals. The catalytic effect of metals on the oxidation of diesel fuel accelerates the degradation of hydroperoxides with the formation of radicals under the action of aluminum and iron ions [4].

Plastic containers for the permanent storage of diesel fuel are made of polyethylene  $[-CH_2-CH_2-]_n$ . This material is mechanically resistant and highly chemically resistant; it retains its properties at temperatures down to  $-70^\circ\text{C}$ . The long-term storage (for more than a year) of diesel fuel in transparent plastic containers caused physical and chemical aging [5].

Because oxidation is one of the most important reasons for changes in diesel fuel with time [1], we performed a comparative study of the characteristics of parent and oxidized fuels stored in containers of various materials.

To more clearly determine the tendency of diesel fuel to oxidation under the action of aluminum, iron, and plastic, we used an accelerated oxidation method.

**Table 1.** Chemical composition of aluminum alloy, wt %

Al	Cu	Mg	Zn	Si	Mn	Cr	Zr	Ti	Be
98.635	0.09	0.65	0.15	0.35	0.09	0.02	0.01	0.003	0.002

**Table 2.** Chemical composition of the wall material of a steel container, wt %

Fe	Si	Mn	Cu	Ni	S	C	P	Cr	As
97.815	0.21	0.70	0.25	0.25	0.04	0.37	0.035	0.25	0.08

We compared the quality indices of parent fuels, which were kept in steel, aluminum, and plastic containers in open air or indoors, with the properties of samples obtained after the artificial oxidation of the above materials. This accelerated oxidation allowed us to detect possible changes and to study the kinetics of the process. The oxidation was performed in a flask with a reflux condenser and a tube for bubbling air. To perform an experiment, 300 cm<sup>3</sup> of fuel was heated at 100°C for a specified time with bubbling air. The tendency of diesel fuel to form oxidation products depends on the following factors: the initial chemical composition, the conditions of oxidation, and the catalytic activity of an additive [4]. All of the tests were performed under identical constant conditions (air flow rate, fuel volume, oxidation temperature, and oxidation time). To exclude the effect of factors other than container wall materials on oxidation, the initiated oxidation was performed at a constant rate with equal amounts of diesel fuel from a certain volume.

Spectroscopic techniques were used for comparatively evaluating the tendency of diesel fuel to oxidize. The qualitative group chemical composition was determined using IR spectroscopy. The thermal oxidative resistance of diesel fuels from aluminum, steel, and plastic containers was evaluated by comparing the IR spectra of standard and oxidized fuels.

The IR absorption spectra were measured on an Interspec 2020 spectrometer in a cell of NaCl with an optical path length of 0.4 mm.

Because diesel fuels are mixtures of various hydrocarbons, we used kinetic methods based on UV spectra, which were developed to study the oxidation and stabi-

lization of hydrogenization fuels [4], in order to examine the initial stage of fuel oxidation and to develop a stabilization procedure. The stability of diesel fuel stored in various containers was evaluated based on absorbance changes in the course of oxidation. The kinetics of absorbance increase in oxidized samples is indicative of oxygen absorption. Diesel fuel from various containers was oxidized by atmospheric oxygen at 100°C in a bubbling flask. Optical characteristics were obtained by scanning on a UV-VIS 6045 spectrophotometer; test samples with different degrees of oxidation were placed in cells with an optical path length of 10 mm. Standard diesel fuel from a corresponding container before oxidation was used in a reference cell. The spectra of samples (the dependence of absorbance *A* on wavelength  $\lambda$ , nm) were measured over the range 320–420 nm at a step of 5 nm. The wavelengths for the kinetic measurements of absorbance were chosen based on the results of preliminary experiments. According to these results, oxy hydrates are optically active in this region: minimums and maximums were detected in the absorption [4] and thermal oxidative resistance of diesel fuel.

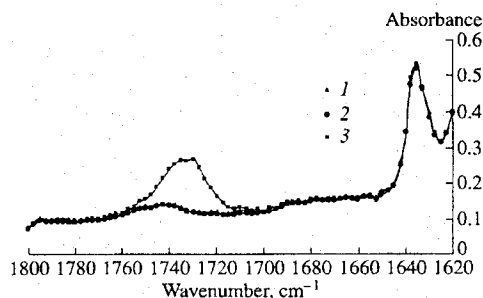
A study of the IR spectra of oxidation products obtained by the catalytic oxidation of diesel fuel in the presence of iron exhibited the presence of oxidation products (Fig. 1).

The difference spectrum of additionally oxidized diesel fuel in the region 1720–1750 cm<sup>-1</sup> exhibited a broad band, which can be attributed to the carbonyl group of esters. This band was absent from the difference spectra of the parent fuel. The appearance of absorption bands in the region 1720–1740 cm<sup>-1</sup> suggests the presence of oxidation products containing carbonyl groups.

The oxidation kinetics of diesel fuel from a steel container at 100°C was studied by scanning the samples in the course of oxidation at 1-h intervals. The absorption spectra in the region 320–420 nm were measured on a UV spectrophotometer. The results of the analyses demonstrated a difference between the spectrum of the parent diesel fuel and the spectrum of a sample with different degrees of oxidation at absorption maximums with  $\lambda = 360$  nm (Fig. 2).

An absorbance maximum was observed at  $\lambda = 360$  nm.

Figure 3 shows the dependence of absorbance at  $\lambda = 360$  nm on the time of oxygen absorption. The kinetics of oxidation of diesel fuel from a steel container at  $\lambda = 360$  nm is described by a linear time-absorbance relationship. The parameter *b*, which characterizes the autooxidation activity of the test fuel samples and is



**Fig. 1.** IR spectra of diesel fuels from steel containers before and after oxidation: (1) fuel from a container in open air, (2) fuel from a container indoors, and (3) oxidized fuel.

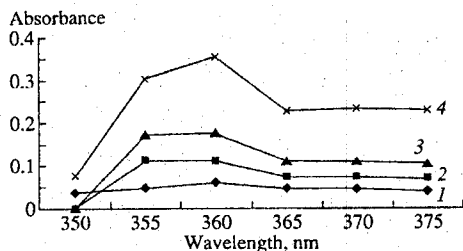


Fig. 2. Absorption spectra of diesel fuel from a steel container oxidized to different degrees at oxidation times of (1) 1, (2) 2, (3) 3, and (4) 4 h.

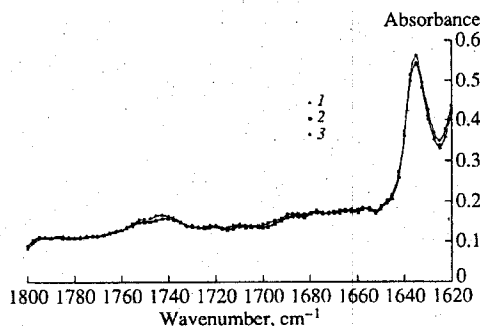


Fig. 4. IR spectra of diesel fuels from aluminum containers before and after oxidation: (1) fuel from a container in open air, (2) fuel from a container indoors, and (3) oxidized fuel.

equal to the slope of the experimental straight line in the oxidation time-absorbance coordinates, changed depending on the degree of oxygen absorption. For diesel fuel from a steel container, the parameter  $b$  was 0.0012 (Fig. 3).

The IR spectra (Fig. 4) of oxidation products and standard diesel fuel stored in an aluminum container exhibited no special differences and practically coincided; that is, absorbance changes varied within the limits of instrumental error. This suggests the high thermal oxidative stability of diesel fuel kept in an aluminum container.

The yield of acids (on an absorbed oxygen basis) was low because of the presence of inhibitors in diesel fuel that have a longer period of induction. The oxidation of fuels in the presence of metal compounds occurs by an autoinitiated chain reaction mechanism with the participation of alkyl and peroxide radicals in chain propagation and with chain termination by a bimolecular reaction [4]. This suggests that aluminum compounds are less active than iron.

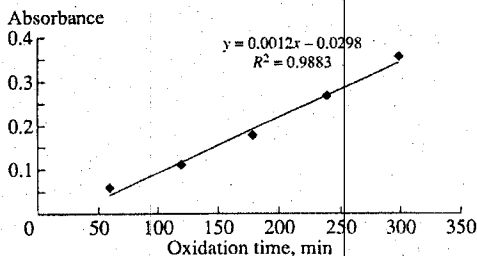


Fig. 3. Kinetics of oxidation of diesel fuel from a steel container at  $\lambda = 360$  nm.

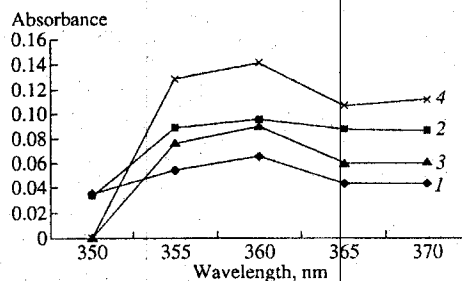


Fig. 5. Absorption spectra of diesel fuel from an aluminum container oxidized to different degrees at oxidation times of (1) 1, (2) 2, (3) 3, and (4) 4 h.

In the oxidation of a sample of diesel fuel from an aluminum container, an intense increase in the absorbance of fuel at  $\lambda = 360$  nm ( $A_{360}$ ) was observed (Fig. 5). The kinetic of fuel oxidation was expressed the linear time dependence of the absorbance (Fig. 6), and the parameter  $b$  (autooxidation activity) was 0.0004.

The formation of oxidation products under the action of light was detected in the oxidation of diesel fuel samples taken from a plastic container kept in open air. A comparison between the IR spectra demonstrated that a band due to the vibrations of C=O groups at 1700–1720 cm<sup>-1</sup> was absent from the region 1670–1750 cm<sup>-1</sup> in the spectrum of a sample that was kept indoors (Fig. 7).

Comparing the IR spectra of a standard sample (Fig. 7) from a plastic container that was kept in open air and an artificially oxidized diesel fuel sample, note that the spectra coincided in the region 1670–1740 cm<sup>-1</sup>. This suggests the presence of carboxylic acids and ketones, as well as esters at 1690 cm<sup>-1</sup>. The C=O groups are conjugated to an aromatic ring in the region 1680–1700 cm<sup>-1</sup>.

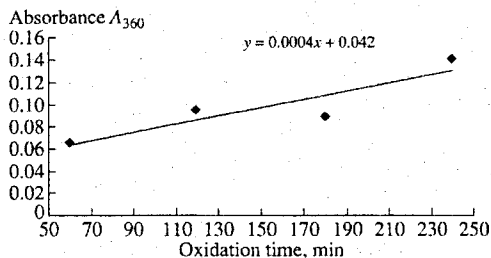


Fig. 6. Kinetics of oxidation of diesel fuel from an aluminum container at  $\lambda = 360$  nm.

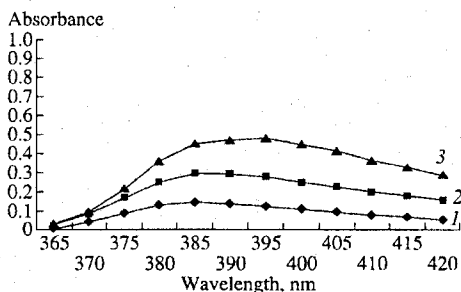


Fig. 8. Absorption spectra of diesel fuel from a plastic container artificially oxidized to different degrees at oxidation times of (1) 1, (2) 2, and (3) 3 h.

Note that C=C olefin groups ( $1635\text{ cm}^{-1}$ ) were involved in the oxidation process; the amount of these groups noticeably decreased.

The following difference of the spectrum of parent fuel from the spectrum of an oxidized sample was detected upon the long-term oxidation of diesel fuel from a plastic container at  $100^\circ\text{C}$ : maximums in the absorption spectra of the oxidized samples shifted by 30 nm to the long-wavelength region. In the spectra of the oxidized samples from a plastic container, absorption maximums were observed at  $\lambda = 390$  nm. We found that the introduction of substituents like  $-\text{OH}$  and  $-\text{O}-\text{CH}_3$ , the appearance of which is very likely in the oxidation of fuels, into a condensed aromatic system resulted in a shift of the absorption maximum by 15–30 nm toward the long-wavelength region. This was observed upon the oxidation of diesel fuel from a plastic container that was kept in open air (Fig. 8).

An intense increase in absorbance at  $\lambda = 360$  nm ( $A_{360}$ ) was observed in a diesel fuel sample that was

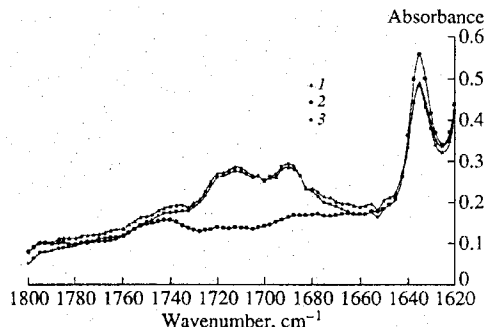


Fig. 7. IR spectra of diesel fuels from plastic containers before and after oxidation: (1) fuel from a container in open air, (2) fuel from a container indoors, and (3) oxidized fuel.

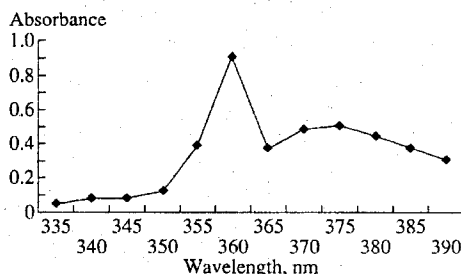


Fig. 9. Absorption spectrum of diesel fuel from a plastic container after storage in open air for two years.

kept in a plastic container in open air. The character of the kinetic curves of oxygen absorbance and the increase of absorbance ( $A_{360}$ ) are related to the intensity of tar formation [5].

The absorption spectrum of diesel fuel from a plastic container that was kept in open air was dramatically different from the absorption spectrum diesel fuel from a plastic container that was kept indoors. In this case, a maximum increase in absorption at 360 nm was observed (Fig. 9).

We plotted a kinetic curve as the dependence of oxygen absorbance at  $\lambda = 390$  nm ( $A_{390}$ ) on oxidation time (Fig. 10).

The kinetics of oxidation of diesel fuel from a plastic container at  $\lambda = 390$  nm was represented by the linear dependence of absorbance on time (Fig. 10). The parameter  $b$  (autoxidation activity) of diesel fuel from a plastic container was 0.0018 (Fig. 10). This value is higher than that obtained with the use of a steel container.

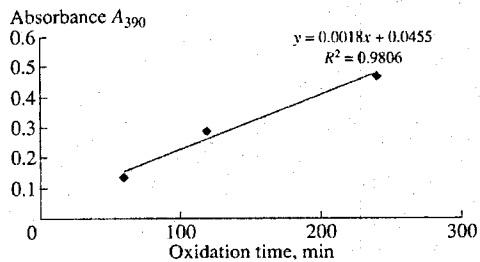


Fig. 10. Kinetics of oxidation of diesel fuel from a plastic container at  $\lambda = 390$  nm.

The results of this study demonstrated that aluminum containers are best suited for the long-term storage of diesel fuels both in open air and indoors because oxidation processes are considerably inhibited in these

containers. Plastic containers can also be used for indoors storage away from direct sunlight.

#### REFERENCES

1. *Diesel Fuel Refining and Chemistry: Diesel Fuels Technical Review*, Chevron, 1998, p. 20.
2. Muoni, R.T., Jarviste, R.T., Soone, J.H., et al., *Khim. Tverd. Topl.* (Moscow), 2007, no. 3, p. 71.
3. *Spravochnik metallista* (Metallist's Handbook), Rakhshadt, A.G. and Brostrem, V.A., Eds., Moscow: Mashinostroenie, 1976, vol. 2.
4. Denisov, E.T. and Kovalev, G.I., *Okislenie i stabilizatsiya reaktivnykh topliv* (Oxidation and Stabilization of Reactive Fuels), Moscow: Khimiya, 1983.
5. Kuramshin, E.M., Saifullin, N.R., and Imashev, U.B., *Termookislitel'naya stabil'nost' dizel'nykh topliv* (Thermal Oxidative Resistance of Diesel Fuels), Moscow: Khimiya, 2001.

**DISSERTATIONS DEFENDED AT  
TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY ON  
CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING**

1. **Endel Piiraja**. Oxidation and destruction of polyethylene. 1993.
2. **Meili Rei**. Lihatehnoloogia teaduslikud alused. Fundamentals of Food Technology. 1995.
3. **Meeme Põldme**. Phase transformations in hydrothermal sintering processing of phosphate rock. 1995.
4. **Kaia Tõnsuaadu**. Thermophosphates from Kovdor and Siilinjärvi apatites. 1995.
5. **Anu Hamburg**. The influence of food processing and storage on the N-nitrosamines formation and content in some Estonian foodstuffs. 1995.
6. **Ruth Kuldvee**. Computerized sampling in ion chromatography and in capillary electrophoresis. 1999.
7. **Külliki Varvas**. Enzymatic oxidation of arachidonic acid in the coral *Gersemia fruticosa*. 1999.
8. **Marina Kudrjašova**. Application of factor analysis to thermochromatography and promotion studies. 2000.
9. **Viia Lepane**. Characterization of aquatic humic substances by size exclusion chromatography and capillary electrophoresis. 2001.
10. **Andres Trikkel**. Estonian calcareous rocks and oil shale ash as sorbents for SO<sub>2</sub>. 2001.
11. **Marina Kritševskaja**. Photocatalytic oxidation of organic pollutants in aqueous and gaseous phases. 2003.
12. **Inna Kamenev**. Aerobic bio-oxidation with ozonation in recalcitrant wastewater treatment. 2003.
13. **Janek Reinik**. Methods for purification of xylidine-polluted water. 2003.
14. **Andres Krumme**. Crystallisation behaviour of high density polyethylene blends with bimodal molar mass distribution. 2003.
15. **Anna Goi**. Advanced oxidation processes for water purification and soil remediation. 2005.
16. **Pille Meier**. Influence of aqueous solutions of organic substances on structure and properties of pinewood (*Pinus sylvestris*). 2007.
17. **Kristjan Kruusement**. Water conversion of oil shales and biomass. 2007.
18. **Niina Kulik**. The application of Fenton-based processes for wastewater and soil treatment. 2008.



THESES OF  
TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

ISSN 1406-4774

ISBN 978-9985-59-806-1