

References

1. Bukaty M. B., "Development of software for solving hydrogeological problems," *Izv. Tomsk. Politekh. Inst.* 305 (6), 348–365 (2002).
2. Li X. The relationship between distribution of thermal waters and uranium mineralization in Jiangxi. *Journal of East China Geological Institute*, 1979. – 21-29 pp.
3. Shvartsev S L 2008 Geochemistry of fresh groundwater in the main landscape zone of the Earth ISSN 0016 7029, *Geochemistry International*, Vol. 46, No. 13, pp. 1285–1398.
4. Shvartsev S L, Zamana L V, Plyusnin A M, Tokarenko O G 2015 Equilibrium of Nitrogen Rich Spring Waters of the Baikal Rift Zone with Host Rock Minerals as a Basis for Determining Mechanisms of Their Formation. ISSN 0016 7029, *Geochemistry International*, Vol. 53, No. 8, pp. 713–725.
5. Sun Z. X. The formation conditions of hot springs in Jiangxi Province, SE-China. *East China Geological Institute*. 1988. – 50pp.
6. Sun Z., Gao B., Shvartsev S., Tokarenko O., Zippa E. The thermal water geochemistry in Jiangxi Province (SE-China) // *Procedia Earth and Planetary Science* – 2016 – 17C – 944-947 pp.
7. Sun Z. Xueli Li, Studies of geothermal waters in Jiangxi Province using isotope techniques // *Science in China (Series E)*. – 2001. – Vol. 44. – P. 144–150.
8. Sun Z. X., Liu J., Gao B. Hydrogeochemistry and Direct Use of Hot Springs in Jiangxi Province, SE-China *Proceedings World Geothermal Congress, Bali, Indonesia, 2010.* – 5pp.

PARAFFINKRISTALLENBILDUNG IM DIESELKRAFTSTOFF

I.V. Zyryanova

**Wissenschaftliche Betreuerinnen Dozentin N.S. Belinskaya, Dozentin S.W. Kogut
Nationale Wissenschaftliche Tomsker Polytechnische Universität, Tomsk, Russland**

Wegen der strengen Klimabedingungen Russlands ist aktuell das Problem der Herstellung von Erdölprodukten, die nur bei den niedrigen Temperaturen erstarren. Ein Beweis dafür ist die wachsende Nachfrage nach hochwertigen, tiefstockenden und schwefelarmen Dieselkraftstoffen. Aber die Ressourcen der Rohstoffe, die für das Erhalten solcher Erdölprodukte verwendet werden, sind fast erschöpft. Deshalb entsteht die Notwendigkeit diese Erdölprodukte aus Paraffinölen zu erhalten und zu verarbeiten. In diesem Zusammenhang wird das katalytische Entwachsungsverfahren in den erdölverarbeitenden Werken eingeführt.

Dieselöl wird industriell in großem Maßstab durch Destillation von Erdöl gewonnen. Aufgrund seines Siedebereichs von 160–380 °C zählt es zusammen mit Petroleum, Kerosin und Heizöl zu den Mitteldestillaten. Aufgrund des relativ breiten Siedebereichs setzt sich Dieselöl aus über 400 chemischen Substanzen zusammen. Die Anteile der einzelnen Komponenten hängen im Wesentlichen von der geographischen Herkunft des Rohöls sowie von den Bedingungen der Destillation ab. Im Durchschnitt entfallen ca. 75 Gew.% auf gesättigte Kohlenwasserstoffe, der Rest auf Aromaten. Tabelle zeigt die Anteile der verschiedenen Substanzklassen, wie sie typischerweise in einem handelsüblichen Dieselöl vorkommen.

Tabelle

Typische Zusammensetzung eines Dieselöls

Substanzklasse	Anteil / Gew.%
gesättigte Kohlenwasserstoffe	
aliphatische	26
monozyklische	26
dizyklische	25
Aromen	
monozyklische	18
dizyklische	4
polyzyklische	1

Die Kettenlängenverteilung der Paraffine erstreckt sich typischerweise über einen Bereich von 10–30 C-Atomen mit einem Verteilungsmaximum bei Penta- oder Hexadekan. Abb. zeigt exemplarisch typische Kettenlängenverteilungen.

Unter allen Komponenten neigen die langkettigen, unverzweigten n-Alkane am stärksten zur Kristallisation. Die Kristallisation der Paraffine in Dieselöl ist das grundlegende Phänomen der vorliegenden Arbeit. Aus diesem Grund ist es naheliegend, dieses komplexe Gemisch chemischer Substanzen als Lösung von Paraffinen verschiedener Kettenlänge in einem organischen Lösungsmittel zu betrachten.

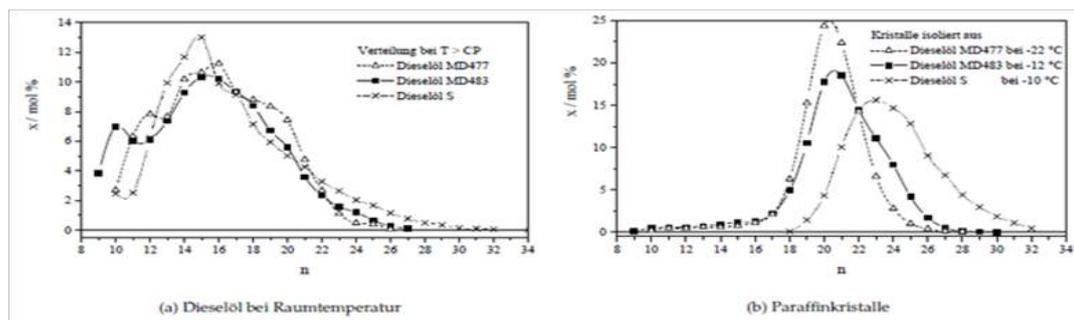


Abb. Kettenlängenverteilung von n-Alkanen (a) in handelsüblichen Dieselölen und (b) in daraus isolierten Paraffinkristallen; alle Verteilungskurven sind normiert; Datenquelle: MD477 und MD483, Diesel S

Lösung ab. Bei einer bestimmten Temperatur, der Sättigungstemperatur, entspricht die Paraffinkonzentration eines Dieselöls der Konzentration einer gesättigten Lösung. Weitere Abkühlung führt zur Übersättigung, ein thermodynamisch instabiler Zustand, auf den das System mit der Kristallisation des gelösten Stoffes reagiert. Die Kristallisation der Paraffine ist mit einer sichtbaren Trübung des Öls verbunden. Die Temperatur, bei der die Paraffinkristallisation einsetzt, nennt man deshalb den Trübungspunkt (CP). Die Lage des CP auf der Temperaturskala hängt im Wesentlichen von der Kettenlängenverteilung der gelösten Paraffine, genauer gesagt von der Menge und dem Molekulargewicht der längsten Kette ab. Je höher das Siedeende des Destillats liegt, desto höher ist der Anteil langkettiger Paraffine und desto höher ist das Molekulargewicht der längsten Kette. Folgerichtig bedingt ein hohes Siedeende einen hohen CP. Bei den meisten handelsüblichen Dieselölen liegt der CP zwischen 0 und -20 °C .

Die Paraffinabscheidung verläuft bis zu Temperaturen von $10\text{--}20\text{ °C}$ unterhalb des CP linear mit der Temperatur, d. h. der Volumenbruch der Kristalle nimmt linear mit der Abkühlung. Wenn im Zuge der Abkühlung die Menge und Größe der Kristalle zunimmt, können sich die Teilchen in ihrer Beweglichkeit gegenseitig so stark behindern, dass ein starres dreidimensionales Kristallgerüst entsteht, in dem jeder einzelne Kristall fixiert ist. Aufgrund der großen Ähnlichkeit wird dieses Kristallgebilde, das in Abb. 1 schematisch dargestellt ist, meistens als Kartenhausstruktur bezeichnet. Makroskopisch erscheint das Dieselöl wie eine gelierte Flüssigkeit. Die flüssigen Bestandteile sind in den Hohlräumen des Kristallgerüsts eingeschlossen. Man kann eine solche Probe umkippen, ohne dass ein einziger Tropfen Öl herausläuft. Die Temperatur, bei der dieser Zustand erreicht wird, nennt man den Stockpunkt. Auch hier ist inzwischen der englische Fachbegriff Pour Point (PP) zum Sprachgebrauch geworden. Systematische Untersuchungen haben gezeigt, dass der PP erreicht ist, wenn das Öl ca. 1 Gew.% Paraffinkristalle enthält.

Die Konsequenzen der Paraffinkristallisation für die Handhabung von Dieselkraftstoff in der Praxis sind in diesem Fall offensichtlich. Falls bei entsprechendem Frost der gesamte Tankinhalt fest wird, kann das Öl nicht mehr herausgepumpt werden. Dadurch wird das Starten des Motors unmöglich. Doch auch in dem engen Temperaturintervall zwischen CP und PP, in dem der Kraftstoff noch fließen kann, treten rasch Probleme auf. Die großen plättchenförmigen Paraffinkristalle verstopfen innerhalb kurzer Zeit Leitungen, Filter und Ventile.

Naphthene und Isoparaffine haben niedrige Stockpunkte, Normalparaffine dagegen neigen schon bei relativ hoher Temperatur zum Auskristallisieren. Die ausgeschiedenen Paraffin-Kristalle vernetzen miteinander und können das Öl zum Stocken bringen. Daher müssen die Normalparaffine weitestgehend aus dem Öl entfernt werden.

Kraftstoffmobilität nimmt ab, weil es sich ein strukturiertes System bildet, das die flüssige Phase verbindet. Die Paraffinkohlenwasserstoffe haben die größten Kristalle. Abhängig von der Ausgangsölfraktion enthalten die Erdölfraktionen von 9 bis 32 % der n-Paraffine. Für Herstellung der Destillate, die bei niedrigen Temperaturen erstarren, sollten diese Fraktionen nicht mehr als 2,7 % n-Paraffine haben [1].

Um zu vermeiden, Anhäufung von Paraffinkristallen in dem Dieselkraftstoff gibt Entparaffinierungsverfahren.

Entparaffinierungsprozesse ist die Entfernung von Paraffinkohlenwasserstoffen aus Kerosin-, Gasöl- und Erdölfraktionen. Da Kohlenwasserstoffe einen hohen Kältepunkt haben, sinkt die Kältepunkt bei ihrer Entfernung.

Katalytische Entparaffinierung findet mit selektiven Katalysatoren bei hohem Druck, hoher Temperatur und beim Wasserstoffüberschuss statt. Deshalb werden lange Moleküle von Paraffinen zerspaltet und isomerisiert. Durch Erhöhen der Anzahl der Kohlenstoffatome in dem Molekül der Stockpunkt des Paraffins linear zunimmt.

In der Industrie wird dieses Verfahren durchgeführt bei einer Temperatur von $345\text{ bis }405\text{ °C}$ und einem Druck von 6,9 MPa in Gegenwart von Ni-haltigen Zeolith-Katalysatorist.

Sie sind die Zielreaktion: die Hydrocracking hochmolekularer n-Paraffine; Dehydrierung von niedermolekular Paraffinen; Hydroisomerisation über die Bildung eines Olefins

Nebenreaktion: Ringbildung Isoparaffine;Hydrierung von mono und poly-aromatische Kohlenwasserstoffe; die Koksbildung, die Bildung von Mercaptanen.

Literatur

1. Die Sedimentation von Paraffinkristallen in Dieselkraftstoff: Wege zur stabilen Dispersion [Elektronischer resurs]. Режим доступа: URL:https://epub.unibayreuth.de/956/1/Redlich_Dissertation.pdf (дата обращения: 17.11.16)
2. Dieselkraftstoff: Anforderungen, Qualität, Perspektiven [Elektronischer resurs]. Режим доступа: URL:<http://docplayer.org/19412826-Www-aral-de-dieselkraftstoff-anforderungen-qualitaet-perspektiven-aral-aktiengesellschaft-forschung-und-technik.html> (дата обращения 17.11.16)