

Депрессорный эффект различных нефтяных смолС.Е. Шафер, А.В. Макаркина, И.А. Абашин

Научный руководитель: доцент, к.т.н. М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: mkirgina@tpu.ru**Depressant effect of different oil resins**S.E. Shafer, A.V. Makarkina, I.A. Abashin

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D. M.V. Kirgina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: mkirgina@tpu.ru

Abstract. *In this paper, a comparison of the depressant effects of resins extracted from fuel oil and crude oil is carried out. The objects of comparison in the paper are represented by a sample of commercial diesel fuel and its mixtures with additional concentrations (0.0025 and 0.0500 wt. %) of oil benzene resins. The subject of the comparison is the depressant effect of resins, expressed in the influence on the low-temperature properties of diesel fuel. As a result of the work, it was established that the depressant effect of oil resins extracted from fuel oil in relation to diesel fuel pour point is stronger than effect of oil resins extracted from crude oil. This difference in the depressant effect can be explain by the difference in the molecular weight of the oil resins.*

Key words: *diesel fuel, oil resins, depressant effect, molecular weight.*

Введение

В соответствии с данными [1], в период с 2017 по 2024 гг. наблюдался рост объемов производства и потребления дизельного топлива (ДТ). Наряду с этим, потребность в повышении объемов производства низкозастывающих ДТ для регионов с холодным климатом все еще актуальна. Наиболее эффективным, с экономической и технологической точки зрения, способом получения низкозастывающего ДТ является использование депрессорных присадок (депрессоров).

Тем не менее, применение депрессорных присадок в некоторых случаях не обеспечивает достижения необходимых низкотемпературных свойств ДТ. Содержание нефтяных смол в нефти и нефтепродуктах влияет на их поведение в условиях низких температур, поскольку они обладают депрессорным эффектом [2]. Их присутствие в составе нефти оказывает влияние на процессы кристаллообразования н-парафинов. Характер влияния выражен не только диспергирующим эффектом, но и глубокими изменениями формы и структуры самих кристаллов [3]. Вследствие этого их добавление в состав ДТ, способно улучшить его низкотемпературные свойства.

Наличие длинных алкильных цепей в молекулах смол позволяет образовывать с парафинами сокристаллы. Полициклическая полярная часть молекул ориентируется наружу, чем затрудняет доступ н-парафиновых молекул к поверхности кристаллов и останавливает дальнейший рост. Наличие таких смол приводит к образованию мелких кристаллов неправильной формы [3].

Однако молекулы смол, в составе которых нет длинных алкильных цепей, не способны образовывать с н-парафинами смешанные кристаллы. При этом они обладают некоторой поверхностной активностью, за счет которой адсорбируются на поверхности кристаллов твердых углеводородов. Результатом адсорбции таких смол на поверхности кристаллов является поверхностное перенапряжение, усиливающиеся в связи с одномерным ростом и сжатием кристаллов из-за снижения температуры, что приводит к деформации поверхности

кристаллов ввиду смещения слоев. Активные участки, образованные в результате деформаций, не заблокированные в момент образования смолами, выполняют роль новых центров кристаллизации [3].

Целью работы является сравнение депрессорных эффектов нефтяных смол, полученных из различного сырья.

Экспериментальная часть

В работе производилось определение низкотемпературных свойств образца товарного ДТ, его смесей с добавочными концентрациями нефтяных бензольных смол, выделенных из мазута и нефти (БМ и БН). Смолы были добавлены в концентрациях 0,0025 и 0,0500 % мас.

Выделение нефтяных смол проводилось согласно методике, представленной в [4]. Смеси были приготовлены путем ввода смол в 100 мл ДТ при температуре 80 °С.

Низкотемпературные свойства, такие как, температура помутнения ($T_{п}$), предельная температура фильтруемости (ПТФ) и температура застывания ($T_{з}$) определялись по методикам, представленным в [5–7].

Результаты

Результаты определения низкотемпературных свойств представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Низкотемпературные свойства ДТ и их изменение при добавлении БН

Концентрация БН, % мас.	$T_{п}$	$\Delta T_{п}$	ПТФ	Δ ПТФ	$T_{з}$	$\Delta T_{з}$
	°С					
0,0000	-14		-20		-25	
0,0025	-14	0	-20	0	-27	-2
0,0500	-14	0	-29	-9	-34	-9

Таблица 2

Низкотемпературные свойства ДТ и их изменение при добавлении БМ

Концентрация БМ, % мас.	$T_{п}$	$\Delta T_{п}$	ПТФ	Δ ПТФ	$T_{з}$	$\Delta T_{з}$
	°С					
0,0000	-14		-20		-25	
0,0025	-14	0	-20	0	-29	-4
0,0500	-14	0	-30	-10	-38	-13

Согласно данным, приведенным в таблицах 1 и 2, добавление БМ и БН в исследуемых концентрациях не влияет на $T_{п}$. Также добавление нефтяных смол в концентрации 0,0025 % мас. не приводит к изменению ПТФ, однако увеличение концентрации смол БМ и БН до 0,0500 % мас. приводит к снижению ПТФ на 9 и 10 °С соответственно. При этом добавление нефтяных смол в обеих исследуемых концентрациях способствует снижению $T_{з}$. Наибольшие эффекты достигаются при добавлении БМ и БН в концентрации 0,0500 % мас.; депрессия $T_{з}$ при этом составляет 9 и 13 °С соответственно. В результате ввода нефтяных смол в концентрации 0,0500 % мас. климатическая марка ДТ изменилась с Е (межсезонное) на З (зимнее) [8].

Механизм депрессорного эффекта нефтяных смол может проявляться в их адсорбции на поверхности начальных центров кристаллизации *n*-парафинов, вызывающей деформацию поверхности кристалла. Данная деформация приводит к образованию новых начальных центров кристаллизации в виде неблокированных молекулами смол участков начальных кристаллов, обладающих меньшей поверхностной активностью.

Согласно вышеописанному механизму, добавление нефтяных смол в концентрации 0,0025 % мас. недостаточно для образования менее активных начальных центров

кристаллизации в количестве, обеспечивающем замедление процессов сокристаллизации и образования парафинового каркаса. Однако даже такое количество адсорбированных смол препятствует процессу упрочнения парафинового каркаса вследствие уменьшения поверхностной активности кристаллов и обеспечению пространственных затруднений при агрегации кристаллов (улучшение Тз). Увеличение концентрации нефтяных смол до 0,0500 % мас. замедляет процессы образования и упрочнения парафинового каркаса (улучшение ПТФ и Тз).

Различие в степени замедления упрочнения парафинового каркаса, проявляющееся в различном уменьшении Тз, при добавлении нефтяных смол БН и БМ может объясняться разницей в их молекулярной массе. Мазут, являясь остатком атмосферной перегонки, содержит в своем составе более тяжелые смолы, чем те, что содержатся нефти, поскольку смолы в нефти распределены по ее фракциям, в том числе и по светлым.

Большая молекулярная масса смол указывает на больший размер их молекул, в результате чего при адсорбции они сильнее влияют на пространственные затруднения в процессе агрегации кристаллов. Вследствие этого при добавлении нефтяных смол БМ Тз снижается сильнее, чем при добавлении нефтяных смол БН.

Заключение

В результате выполнения работы было установлено, что депрессорный эффект нефтяных смол, выделенных из мазута, в отношении Тз ДТ сильнее, чем нефтяных смол, выделенных из нефти. Данное различие в депрессорном эффекте объясняется разницей в молекулярной массе смол.

Список литературы

1. Министерство энергетики РФ. – Текст: электронный. – URL: <https://minenergo.gov.ru> (дата обращения: 15.03.2025).
2. Шафер С.Е., Титаева А.М., Ефанова А.О., Морозова Я.П., Киргина М.В. Повышение эффективности действия депрессорных присадок добавлением нефтяных смол // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2023. – № 10. – С. 29–33.
3. Волкова Г.И., Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В., Березина Е.М. Подготовка и транспорт проблемных нефтей : монография. – Томск: ТГУ, 2015. – 134 с.
4. ГОСТ 11858-66 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания асфальтово-смолистых веществ». – Текст: электронный. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/822914389> (дата обращения: 15.03.2025).
5. ГОСТ 5066-91 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации». – Текст: электронный. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200007918> (дата обращения: 15.03.2025).
6. ГОСТ EN 116-2013 «Топлива дизельные и печные бытовые. Метод определения предельной температуры фильтруемости». – Текст: электронный. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200107899> (дата обращения: 15.03.2025).
7. ГОСТ 20287-91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания». – Текст: электронный. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200005428> (дата обращения: 15.03.2025).
8. ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия (Переиздание)». – Текст: электронный. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200107826> (дата обращения: 15.03.2025).