Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

Морозова Яна Павловна

Физико-химические закономерности и механизм действия депрессорных присадок в дизельных топливах различного состава

1.4.4. Физическая химия
Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук
Киргина Мария Владимировна

Томск – 2026

Содержание

Введение 6
1 Теоретическое обоснование.....11
1.1 Дизельное топливо: назначение, свойства, марки.....11
1.1.1 Назначение дизельного топлива.....11
1.1.2 Свойства дизельного топлива.....11
1.1.3 Требования, предъявляемые к маркам дизельного топлива.....16
1.2 Соединения, входящие в состав дизельного топлива 20
1.3 Депрессорные присадки для дизельного топлива: назначение, типы, состав 24
1.4 Представления о механизме действия депрессорных присадок и их взаимодействии с соединениями дизельного топлива 28
2 Литературный обзор.....36
2.1 Закономерности влияния состава дизельного топлива на эффективность действия депрессорных присадок.....36
2.2 Способы повышения эффективности действия депрессорных присадок 41
2.3 Постановка задачи исследования.....46
3 Объект и методы исследования.....47
3.1 Объект исследования.....47
3.1.1 Композиции дизельного топлива 47
3.1.2 Композиции дизельного топлива с добавлением гетероатомных соединений 47
3.1.3 Композиции дизельного топлива с добавлением н-парафинов и ароматических углеводородов 49
3.1.4 Композиции дизельного топлива с добавлением н-парафиновых фракций.....50
3.1.5 Композиции дизельного топлива с добавлением нефтяных смол 51
3.2 Методики выделения н-парафиновых фракций и нефтяных смол 51
3.3 Методика приготовления топливных композиций.....55
3.3.1 Приготовление композиций с добавлением н-парафиновых и ароматических углеводородов 55
3.3.2 Приготовление композиций с добавлением гетероатомных соединений.....56
3.3.3 Приготовление композиций с добавлением н-парафиновых фракций 56
3.3.4 Приготовление композиций с добавлением нефтяных смол 57

3.4 Методики определения состава и свойств объектов исследования.....58
3.4.1 Методики определения состава объектов исследования.....58
3.4.2 Методики определения свойств объектов исследования.....60
4 Закономерности влияния соединений, входящих в состав дизельных топлив на эффективность действия депрессорных присадок.....66
4.1 Результаты определения состава и свойств образцов дизельного топлива.....66
4.1.1 Результаты определения состава образцов дизельного топлива.....66
4.1.2 Результаты определения свойств образцов дизельного топлива.....74
4.2 Закономерности влияния углеводородного состава дизельного топлива на эффективность действия депрессорных присадок.....76
4.2.1 Анализ состава композиций образцов дизельного топлива.....76
4.2.2 Результаты определения низкотемпературных свойств композиций образцов дизельного топлива с депрессорными присадками.....77
4.2.3 Сравнение эффективности действия депрессорных присадок.....80
4.2.4 Рекомендации по использованию исследуемых депрессорных присадок.....82
4.2.5 Анализ влияния состава дизельного топлива на эффективность действия депрессорных присадок.....82
4.3 Закономерности влияния содержания гетероатомных соединений на эффективность действия депрессорных присадок.....86
4.3.1 Результаты определения низкотемпературных свойств образцов дизельного топлива и его композиций с депрессорными присадками.....86
4.3.2 Результаты определения низкотемпературных свойств композиций дизельное топливо/депрессорные присадки/гетероатомные соединения серы.....87
4.3.3 Результаты определения низкотемпературных свойств композиций дизельное топливо/депрессорная присадка/гетероатомные соединения азота.....89
4.3.4 Результаты определения низкотемпературных свойств отдельных композиций дизельное топливо/депрессорная присадка/гетероатомные соединения.....91
4.4 Закономерности влияния содержания ароматических углеводородов на эффективность действия депрессорных присадок.....92
4.4.1 Результаты определения низкотемпературных свойств образцов дизельного топлива и его композиций с депрессорными присадками.....92

4.4.2 Результаты определения низкотемпературных свойств композиций дизельное топливо/депрессорные присадки/ароматические углеводороды 92

4.4.3 Анализ влияния концентрации добавляемых ароматических углеводородов на эффективность действия депрессорной присадки.....94

4.5 Закономерности влияния содержания н-парафиновых углеводородов на эффективность действия депрессорных присадок 97

4.5.1 Результаты определения низкотемпературных свойств композиций образцы прямогонного дизельного топлива/ депрессорные присадки/н-парафиновые углеводороды 97

4.5.2 Парафиновые профили композиций прямогонного дизельного топлива с н-парафинами.....100

4.5.3 Анализ влияния длины углеводородной цепи добавляемых н-парафиновых углеводородов на эффективность действия депрессорной присадки.....105

4.5.4 Результаты определения низкотемпературных свойств композиций арктическое дизельное топливо/депрессорные присадки/ н-парафиновые углеводороды.....109

4.5.5 Парафиновые профили композиций арктического дизельного топлива с н-парафинами.....111

4.5.6 Анализ влияния длины углеводородной цепи добавляемых н-парафинов на эффективность действия депрессорной присадки для образца арктического дизельного топлива.....114

4.5.7 Анализ влияния содержания добавляемых н-парафинов на эффективность действия депрессорной присадки в отношении температуры застывания образца арктического дизельного топлива.....117

5 Повышение эффективности действия депрессорных присадок. Уточненный механизм действия депрессорных присадок с учетом влияния соединений дизельного топлива 120

5.1 Закономерности влияния добавления н-парафиновых фракций 120

5.1.1 Результаты определения состава н-парафинов.....120

5.1.2 Результаты определения низкотемпературных свойств композиций дизельного топлива с н-парафинами 122

5.1.3 Результаты определения низкотемпературных свойств композиций дизельного топлива с н-парафинами и депрессорной присадкой.....123

5.1.4 Анализ влияния добавления н-парафинов на низкотемпературные свойства дизельного топлива.....124

5.1.5 Анализ влияния добавления н-парафинов на эффективность действия депрессорной присадки 127

5.1.6 Рекомендации по применению н-парафинов для получения более низкозастывающих марок топлива 130

5.2 Закономерности влияния добавления природных депрессоров – нефтяных смол ..131

5.2.1 Результаты определения низкотемпературных свойств дизельного топлива и его композиции с депрессорной присадкой 131

5.2.2 Свойства образцов бензольных и спирт-бензольных смол 131

5.2.3 Низкотемпературные свойства композиций дизельного топлива с нефтяными смолами 132

5.2.4 Анализ влияния нефтяных смол на низкотемпературные свойства дизельного топлива 134

5.2.5 Низкотемпературные свойства композиций дизельного топлива с нефтяными смолами и депрессорной присадкой 136

5.2.6 Анализ влияния нефтяных смол на эффективность действия депрессорной присадки 138

5.2.7 Рекомендации по компаундированию дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами вовлечением нефтяных смол 141

5.3 Уточненный механизм действия депрессорных присадок с учетом влияния соединений дизельного топлива 142

5.4 Практические рекомендации по получению низкозастывающих марок дизельного топлива добавлением депрессорных присадок с учетом влияния состава дизельного топлива 149

Выводы 151

Список литературы 153

Введение

Актуальность работы

В современных условиях дизельное топливо остается одним из основных видов моторного топлива, широко применяемых в автомобильном, железнодорожном, морском и промышленном транспорте. Рост мирового автомобильного парка, увеличение объемов грузоперевозок и развитие промышленной инфраструктуры обусловливают устойчиво высокий спрос на дизельные топлива. Так, объем производства дизельного топлива в России в 2020-2023 гг. увеличился с 77,8 до 88,2 млн. т, а в 2024-2025 гг., несмотря на снижение относительно рекордного уровня, сохранялся на высоком уровне – 81,6 и около 84,5 млн. т соответственно, что подтверждает устойчивую значимость данного вида топлива для транспортного и промышленного секторов. Одновременно возрастает необходимость эксплуатации техники в районах с суровыми климатическими условиями, включая северные и арктические территории. Освоение Арктики, развитие северных транспортных коридоров, а также добыча нефти и газа при низких температурах предъявляют повышенные требования к низкотемпературным свойствам топлив.

Одной из основных проблем эксплуатации дизельного топлива при отрицательных температурах является кристаллизация н-парафиновых углеводородов, приводящая к ухудшению фильтруемости и потере текучести топлива. Для улучшения низкотемпературных характеристик широко применяются депрессорные присадки, способные снижать предельную температуру фильтруемости и температуру застывания топлива. Однако эффективность действия таких присадок существенно зависит от состава дизельного топлива, в том числе содержания н-парафинов, ароматических соединений, гетероатомных компонентов и распределения углеводородов по фракциям. Несмотря на широкое применение депрессорных присадок, закономерности их действия в топливах различного состава изучены недостаточно полно.

Также до настоящего времени не сформировано единого представления о механизме действия депрессорных присадок в дизельных топливах. Ранее механизм их действия рассматривался в рамках отдельных теоретических подходов: адсорбционной теории, предложенной Т.П. Жузе, согласно которой молекулы депрессора адсорбируются на поверхности кристаллов н-парафинов и препятствуют их росту и агрегации; сокристаллизационной теории, связанной с работами М.И. Шахпаронова, объясняющей действие присадок встраиванием алкильных фрагментов депрессора в кристаллическую решетку н-парафиновых углеводородов; а также нуклеационной теории, основанной на представлениях о влиянии присадки на образование центров кристаллизации и дисперсность формирующейся твердой фазы.

Однако большинство существующих подходов рассматривает действие присадок преимущественно с позиции их взаимодействия с парафиновыми углеводородами, тогда как роль других компонентов топлива, способных изменять эффективность присадки, остается недостаточно раскрытой. Это определяет необходимость установления физико-химических закономерностей действия депрессорных присадок в дизельных топливах различного состава и уточнения механизма процессов, протекающих при низкотемпературном структурообразовании топливных систем.

Таким образом **целью** работы является выявление физико-химических закономерностей и обоснование механизма действия депрессорных присадок в дизельных топливах различного состава.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи:**

1) Определить параметры состава дизельных топлив, определяющие механизм и эффективность действия депрессорных присадок.

2) Установить закономерности влияния содержания и структуры гетероатомных соединений, ароматических и н-парафиновых углеводородов в составе дизельного топлива на механизм и эффективность действия депрессорных присадок.

3) Установить закономерности влияния добавления н-парафиновых фракций и нефтяных смол на механизм и эффективность действия депрессорных присадок.

4) Сформулировать механизм депрессорного действия нефтяных смол в дизельных топливах.

5) Разработать способ повышения эффективности действия депрессорных присадок для дизельного топлива добавлением малых количеств н-парафиновых фракций или нефтяных смол.

6) Выявить уточненный механизм действия депрессорных присадок на этапах зарождения центров кристаллизации, формирования и упрочнения парафинового каркаса с учетом влияния соединений, входящих в состав дизельных топлив.

7) Разработать методологический подход (алгоритм) выбора депрессорных присадок и модифицирующих добавок для дизельных топлив различного состава.

Объектом исследования в работе являются дизельные топлива различного состава; депрессорные присадки; соединения, определяющие механизм и эффективность действия депрессорных присадок и их композиции.

Предметом исследования являются механизм и эффективность действия депрессорных присадок, термодинамические параметры – низкотемпературные характеристики топливных композиций.

Научная новизна

1) Установлены параметры углеводородного состава дизельных топлив, определяющие механизм и эффективность действия депрессорных присадок, так доказано, что депрессоры проявляют максимальную эффективность для топлив, характеризующихся общим содержанием н-парафинов от 25 до 35 % мас., общим содержанием ароматических углеводородов до 10 % мас., примерно равным содержанием жидких C_{13-} и твердых C_{14+} н-парафинов, содержанием тяжелых н-парафинов C_{21+} в пределах 1,0-1,5 % мас. Показано, что именно молекулярно-массовое распределение н-парафинов, а не только их общее содержание, является лимитирующим фактором эффективности действия депрессоров.

2) Выявлен депрессорно-диспергирующий механизм действия нефтяных смол в дизельных топливах, заключающийся в адсорбции на поверхности, деформации и снижении площади активной поверхности кристаллов, что замедляет низкотемпературные процессы формирования и упрочнения парафинового каркаса.

3) Обоснован уточнённый механизм действия депрессорных присадок, объединяющий три физико-химические концепции на различных этапах низкотемпературного структурообразования: нуклеационный механизм на этапе зарождения центров кристаллизации, адсорбционный и сокристаллизационной механизмы на этапах формирования и упрочнения парафинового каркаса.

Практическая значимость

1) Разработан способ повышения эффективности действия депрессорных присадок путем введения оптимальных концентраций н-парафиновых фракций из мазута и высокопарафинистой фракции нефти (0,0050 и 0,0200 %мас. соответственно), обеспечивающий дополнительное снижение предельной температуры фильтруемости (на 10 ℃ и 4 ℃) и позволяющий получать низкозастывающие марки дизельных топлив из сырья с ограниченными низкотемпературными свойствами.

2) Разработаны рекомендации по использованию нефтяных смол мазутного происхождения в качестве депрессорно-диспергирующих присадок для дизельных топлив. Показано, что введение смол в концентрации 0,0500 % мас. позволяет снизить предельную температуру фильтруемости на 11 ℃ и температуру застывания на 13 ℃, что расширяет сырьевую базу для производства низкозастывающих марок дизельных топлив.

3) Разработан универсальный алгоритм выбора депрессорных присадок и модифицирующих добавок для дизельных топлив различного состава на основе уточненного механизма их действия, основанный на предварительной оценке углеводородного состава топлива. Его апробация на практике позволила оптимизировать

подбор присадочных композиций, разработать рецептуры производства зимнего топлива на основе сырья, считавшегося ранее непригодным для получения низкозастывающих марок.

Положения, выносимые на защиту

1) Параметры состава дизельных топлив, определяющие механизм и эффективность действия депрессорных присадок, а именно содержание н-парафиновых, ароматических и гетероатомных соединений и молекулярно-массовое распределение н-парафинов.

2) Физико-химические механизмы действия депрессорных присадок на различных этапах низкотемпературного структурообразования дизельных топлив.

3) Депрессорно-диспергирующий механизм действия нефтяных смол в дизельных топливах, заключающийся в адсорбции на н-парафиновых углеводородах и деформации кристаллов, с последующим снижением площади их активной поверхности.

4) Уточнённый механизм действия депрессорных присадок, (заключающийся в нуклеационной теории на начальных этапах действия депрессора, адсорбционной и сокристаллизационной концепциях на этапах формирования и упрочнения парафинового каркаса), и универсальный алгоритм выбора депрессорных присадок и модифицирующих добавок для дизельных топлив различного состава, основанный на предварительной оценке углеводородного состава топлива.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, обеспечена массивом экспериментальных данных, полученных на лабораторном оборудовании, в условиях варьирования различных факторов; применением комплекса современных физико-химических методов исследования. Основные положения диссертационного исследования обсуждены на Всероссийских и Международных научных мероприятиях и опубликованы в рецензируемых журналах.

Апробация работы

Результаты работы представлены и обсуждены на научно-практических конференциях Всероссийского и Международного уровней: Международной научно-практической конференции «Научная территория: технологии и инновации», Тюмень, ТИУ, 17-18 ноября 2022 г.; XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, ТПУ, 15-19 мая 2023 г.; XXVII Международном молодёжном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», Томск, ТПУ, 3-7 апреля 2023 г.; Всероссийской научно-практической конференции с международным участием

«Химия. Экология. Урбанистика», Пермь, ПНИПУ, 17-19 апреля 2023 г.; Международной научной студенческой конференции «МНСК-2023», НГУ, 17-26 апреля 2023 г.; V Всероссийской научной конференции с международным участием «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения. (Левинтерские чтения)», Самара, СамГУ, 5-6 октября 2023 г.; Международной научно-практической конференции имени Д.И. Менделеева, Тюмень, ТИУ, 16-11 ноября 2023 г.; Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Актуальные вопросы теплофизики, энергетики и гидрогазодинамики в арктических и субарктических территориях», Якутск, СВФУ, 6-9 декабря 2023 г.; XIV Международной конференции «Газ и нефть. Технологии инженерного будущего», Публичное акционерное общество «ОНХП», Омск, 17 февраля 2024 г.; Национальной научно-практической конференции Энергосбережение и инновационные технологии в топливно-энергетическом комплексе, Тюмень, 18-19 декабря 2025 г.; XXII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, 21-24 апреля 2026 г.

Личный вклад состоит в выборе и обосновании актуальности научного направления исследований; проведении лабораторных испытаний по определению состава и свойств дизельного топлива в условиях варьирования концентрации вводимых добавок; обобщении теоретических и экспериментальных закономерностей; формулировании основных положений и выводов диссертационной работы. Результаты исследований являются оригинальными и получены лично Морозовой Я.П.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 89 работ, в том числе 6 статей в журналах из списка ВАК, 6 статьей в зарубежных изданиях, индексируемых международными базами Scopus и Web of Science, в том числе 2 статьи в журнале первого квартиля (Q1) и 3 статьи в журнале второго квартиля (Q2).

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы. Работа изложена на 165 страницах машинописного текста, содержит 61 рисунок, 68 таблиц, библиография включает 131 наименование.

1 Теоретическое обоснование

Дизельное топливо (ДТ) на сегодняшний день является одним из самых востребованных видов топлива, что объясняет рост его производства и применения. Согласно данным, приведенным на официальном сайте Росстата [1], объем производства ДТ за 2020-2023 гг. увеличился с 77,8 млн. тонн до 88,2 млн. тонн. Несмотря на небольшое снижение производства в 2024 и 2025 гг. (на 3 млн. тонн) экспорт ДТ растет каждый месяц [2].

1.1 Дизельное топливо: назначение, свойства, марки

1.1.1 Назначение дизельного топлива

Дизельное топливо (ДТ) – жидкий нефтепродукт, который представляет собой смесь среднедистиллятных нефтяных фракций (пределы выкипания 140-360 °С), газойлей гидрокрекинга, а также легких газойлей термического и каталитического крекинга [3]. ДТ используется как топливо в дизельном двигателе внутреннего сгорания [4].

По внешнему виду ДТ представляет собой более вязкую, чем бензин, от бледно-жёлтого до тёмно-янтарного цвета жидкость со специфическим запахом. ДТ так же, как и бензин, легче воды и практически не растворяется в ней.

ДТ применяется как в высокооборотных двигателях с воспламенением от сжатия (дизелях), так и в судовых газовых турбинах. Его получают посредством прямой перегонки нефти, гидроочистки и депарафинизации, а также путем смешивания этих продуктов с легким газойлем каталитического крекинга и, в случае необходимости, различными присадками [5]. Надежная работа топливной аппаратуры дизеля напрямую обусловлена физическими параметрами и химическим составом топлива.

1.1.2 Свойства дизельного топлива

К важнейшим показателям качества топлив для быстроходных дизелей относятся [6]:

- воспламеняемость (характеризуется цетановым числом и определяет мощностные и экономические показатели работы двигателя);
- фракционный состав (влияет на испаряемость, полноту сгорания, дымность и токсичность отработавших газов);
- вязкость и плотность (обеспечивают нормальную подачу топлива, его впрыскивание в камеру сгорания и работоспособность системы фильтрования);
- низкотемпературные свойства (определяют функционирование системы питания при отрицательных температурах и условия хранения топлива);

- содержание сернистых соединений, непредельных углеводородов и металлов (определяет интенсивность нагарообразования, склонность к коррозии и степень износа деталей).

Воспламеняемость ДТ отражает его способность самовоспламеняться в среде воздуха, разогретого в цилиндре двигателя за счет адиабатического сжатия. Ключевым показателем этой способности выступает условная величина – цетановое число (ЦЧ).

ЦЧ численно соответствует процентному содержанию цетана в смеси с α-метилнафталином, которая по самовоспламеняемости в стандартном двигателе эквивалентна тестируемому топливу [7].

ЦЧ напрямую влияет на период задержки воспламенения (ПЗВ): чем оно выше, тем быстрее воспламеняется топливо и тем короче ПЗВ. Однако крайне малый ПЗВ (при высоком ЦЧ) создает проблемы: на подготовку горючей смеси остается недостаточно времени, и топливо впрыскивается уже в горящую среду с продуктами сгорания. Это затрудняет доступ кислорода к новым порциям топлива, из-за чего оно не успевает полностью сгореть. В результате в отработавших газах возрастает концентрация продуктов неполного сгорания, а экономичность двигателя снижается.

При низком ЦЧ ситуация обратная: ПЗВ увеличивается, смесь успевает хорошо подготовиться, но на процесс горения остается меньше времени. Это приводит к более интенсивному горению с резким ростом давления в камере сгорания. Подобные условия провоцируют стук, ускоренный износ двигателя, риск повреждения поршневых колец и прорыва картерных газов.

Величина ЦЧ определяется углеводородным составом топлива [6]. Существует почти линейная зависимость между температурой кипения топлива и ЦЧ: как правило, с ростом температуры кипения ЦЧ увеличивается. Однако для отдельных фракций возможно снижение ЦЧ – это объясняется особенностями их углеводородного состава.

Характер сгорания ДТ определяется не только его воспламеняемостью, но и полнотой испарения. На последнюю влияют несколько факторов: температура и степень турбулентности воздушного потока в цилиндре, качество распыления топлива, а также его испаряемость [7].

Испаряемость ДТ оценивают по фракционному составу. Фракционный состав служит показателем полноты сгорания топлива и характеристикой его испаряемости [8]. В отличие от бензинов, чьи пусковые свойства зависят от температуры начала кипения и 10 %-ной точки выкипания, для ДТ ключевое значение имеет 50 %-ная точка выкипания [7, 8].

Еще один важный показатель – температура 90 и 95 %-ной точек выкипания. Их значения указывает на присутствие высококипящих фракций: они способны ухудшить смесеобразование, нагарообразование и увеличить дымность отработавших газов.

Топливо с более легким фракционным составом требует меньшего объема воздуха для сгорания. Кроме того, за счет сокращения времени, необходимого для формирования топливовоздушной смеси, процессы смесеобразования протекают полнее.

Однако чрезмерное облегчение фракционного состава – например, при добавлении бензиновой фракции – может спровоцировать жесткую работу двигателя. Помимо этого, функцией содержания в топливе низкокипящих фракций является температура вспышки, низкие значения которой говорят о повышенной пожароопасности топлива [6].

На процессы испарения и смесеобразования также влияют поверхностное натяжение и давление насыщенных паров. Оба параметра зависят от углеводородного и фракционного состава топлива. При утяжелении фракционного состава поверхностное натяжение возрастает.

Вязкость и плотность ДТ играют важную роль в процессах испарения и смесеобразования в двигателе, поскольку напрямую определяют характеристики распыления – форму и структуру топливного факела, размер образующихся капель и глубину их проникновения в камеру сгорания [6].

При пониженных значениях плотности и вязкости топливо распыляется более эффективно. Если же эти показатели возрастают, увеличивается диаметр капель, а их полное сгорание ухудшается. Это приводит к двум негативным последствиям: растет удельный расход топлива и повышается дымность отработавших газов.

Кроме того, вязкость существенно влияет на работу топливного насоса [6]. При ее повышении в топливной системе возрастает сопротивление, а наполнение насоса снижается, что может стать причиной перебоев в его работе. В то же время при понижении вязкости увеличивается просачивание топлива между плунжером и втулкой, что ведет к уменьшению подачи насоса.

Следует учитывать, что переход на топливо с пониженной плотностью и вязкостью способен спровоцировать прогар головок поршней. По этой причине при использовании такого топлива обязательно требуется регулировка топливной аппаратуры [6].

Вязкость топлива тесно связана с его углеводородным составом. Например, летнее ДТ, получаемое из Западно-Сибирской нефти с преобладанием парафино-нафтеновых углеводородов, имеет вязкость при 20 °С в диапазоне 3,5-4,0 мм²/с. В то же время аналогичное по фракционному составу топливо из Сахалинских нефтей, где преобладают нафтено-ароматические углеводороды, характеризуется более высокой вязкостью –

5,5-6,0 мм²/с [6]. Именно из-за различий в углеводородном составе перерабатываемых нефтей стандарт устанавливает достаточно широкие пределы допустимой вязкости ДТ.

Плотность, в свою очередь, влияет на процесс смесеобразования. При низких значениях плотности уменьшается длина впрыскиваемой топливной струи, что приводит к ухудшению смесеобразования. Высокие значения плотности, наоборот, увеличивают длину топливной струи, что увеличивает дымность. Плотность топлива зависит от типа углеводородов, находящихся в составе. Ароматические углеводороды обладают наибольшей плотностью, парафиновые – наименьшей, а нафтеновые занимают промежуточное положение [6]. Вследствие этого фракции с одинаковыми температурами начала и конца кипения, полученные из парафинистых нефтей, имеют меньшую плотность по сравнению с аналогичными фракциями из нафтеновых нефтей или нефтей с высоким содержанием ароматических углеводородов.

Таким образом, плотность ДТ варьируется в широких пределах. На нее влияют как качество исходной нефти, так и особенности технологии переработки.

Коррозионная активность – еще одно значимое свойство ДТ, отражающее его способность провоцировать коррозию различных элементов: деталей двигателя, компонентов топливной аппаратуры, топливопроводов, резервуаров и прочих металлических конструкций [7]. Источником коррозии выступают содержащиеся в топливе агрессивные соединения – как кислородсодержащие, так и сероорганические, включая нафтеновые кислоты, элементарную серу, сероводород и меркаптаны.

Для оценки коррозионной активности ДТ анализируют целый ряд показателей: содержание общей и меркаптановой серы, сероводорода, водорастворимых кислот и щелочей, кислотность, проводят испытание на медной пластинке [7]. При этом главным фактором, определяющим коррозионную агрессивность топлива, выступает концентрация меркаптановой серы; ее действие усугубляется, если в топливе присутствуют свободная вода и растворенный кислород.

Существенную роль в формировании коррозионных свойств ДТ играет глубина гидроочистки топлива. В процессе гидроочистки вместе с сернистыми и ароматическими соединениями из топлива удаляются [6]. Это приводит к ухудшению защитных характеристик: оно хуже вытесняет влагу с металлических поверхностей и теряет способность формировать защитную пленку. Как следствие, снижается и смазывающая способность ДТ, что дополнительно повышает риск коррозионного воздействия на элементы топливной системы и двигателя.

Низкотемпературные свойства ДТ заслуживают отдельного рассмотрения. Низкотемпературные свойства определяют способность топлива бесперебойно поступать

в двигатель из топливного бака. Движение ДТ в топливной системе обусловлено подвижностью топлива. При низких температурах подвижность топлива снижается, и оно начинает плохо прокачиваться через трубопроводы и фильтры, что происходит вследствие кристаллизации н-парафиновых углеводородов, содержащихся в его составе (н-парафины обладают высокими температурами плавления). К низкотемпературным свойствам относятся три показателя: температура помутнения (Тп), предельная температура фильтруемости (ПТФ) и температура застывания (Тз).

Тп характеризует изменение фазового состава топлива, а именно образование не только жидкой фазы топлива, но и твердой. Помутнение проявляется в изменение внешнего вида топлива от прозрачного к мутному. При понижении температуры начинается кристаллизация н-парафинов, входящих в состав топлива, однако на данном этапе кристаллы пока небольших размеров, что еще позволяет топливу прокачиваться через фильтры, образую на них лишь тонкую пленку н-парафинов.

При дальнейшем охлаждении помутневшего топлива количество твердой фазы увеличивается за счет роста и ассоциации кристаллов н-парафинов, их сращивания между собой и образования пространственной решетки. Снижается текучесть топлива, что не дает ему дальше проходить через топливные фильтры. Низшая температура, при которой топливо сохраняет способность прокачиваться через фильтр с установленной скоростью, называется ПТФ.

При еще большем снижении температуры топливо окончательно теряет свою подвижность, каркасные структуры становятся все более разветвленными, происходит увеличение длины парафиновых цепочек и топливо застывает. Температуру, при которой наблюдается данное явление, называют Тз.

При этом, $Т_П$ и ПТФ определяют условия применения топлива, а $Т_З$ – условия его складского хранения [6].

Твердая фаза, выделяющаяся из топлива при охлаждении, представляет собой высокоплавкие углеводороды, преимущественно парафинового ряда, а также ароматические и нафтеновые углеводороды с длинными боковыми цепями и некоторые бициклические углеводороды – прежде всего ароматические [9]. Образующиеся кристаллы в начальный период мало различаются по размерам; скорость их роста зависит от скорости охлаждения топлива, интенсивности его перемешивания, концентрации н-парафиновых углеводородов в топливе, его вязкости и наличия в нем поверхностно-активных веществ.

Улучшения низкотемпературных свойств ДТ можно добиться несколькими путями [10]:

− ограничивать содержание н-парафинов в тяжелой части топлива за счет снижения температуры конца кипения;

− увеличивать содержание н-парафинов C_6-C_{14} в топливе за счет смешения его с более легкой фракцией;

− проводить каталитическую переработку топлива (депарафинизацию);

− вводить депрессорные присадки.

Первые два метода ведут к неполному использованию потенциала нефти по дизельной фракции, снижению ЦЧ топлива, вязкости, температуры вспышки и ухудшению смазывающей способности [10].

Удаление н-парафиновых углеводородов дает возможность эффективно понизить температуры начала кристаллизации и застывания топлив, но при этом уменьшается их выход и ухудшается качество по другим показателям, в частности снижается ЦЧ.

Поэтому на сегодняшний день отдают предпочтение последнему методу из перечисленных, т.к. он является наиболее экономически выгодным.

1.1.3 Требования, предъявляемые к маркам дизельного топлива

В данный момент в Российской Федерации основными документами, регламентирующими качество ДТ являются:

- ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия»;
- ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009) «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия»;
- Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту».

ГОСТ 305-2013 распространяется на ДТ для быстроходных дизельных и газотурбинных двигателей наземной и судовой техники, получаемое при переработке нефтей и газовых конденсатов, а также для экспорта. Данное топливо не допускается к реализации через автозаправочные станции общего пользования [11].

Согласно данному стандарту ДТ подразделяется на марки в соответствии с ПТФ: Л – летнее, рекомендуемое для эксплуатации при температуре воздуха -5 °С и выше, Е – межсезонное, рекомендуемое для эксплуатации при температуре воздуха -15 °С и выше, З – зимнее, для эксплуатации при температуре -25 °С (или -35 °С в зависимости от метода определения) и выше, А – арктическое, для эксплуатации при температуре воздуха -45 °С и выше.

Остальные свойства ДТ, также регламентируемые стандартом [11], приведены в Таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Требования, предъявляемые к ДТ согласно [11]

Наименование показателя	Значение показателя для марки			
	Л	Е	З	А
ЦЧ, не менее	45			
$t_{50\%}$, °С, не выше	280			255
$t_{95\%}$, °С, не выше	360			
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм^2/с	3,0-6,0			1,5-4,0
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже:				
для тепловозных и судовых дизелей и газовых турбин	62		40	35
для дизелей общего назначения	40		30	
Массовая доля серы, мг/кг, не более	2000			
Массовая доля меркаптановой серы, %, не более	0,01			
Массовая доля сероводорода	Отсутствие			
Испытание на медной пластинке	Выдерживает. Класс 1			
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие			
Кислотность, мг КОН на 100 см^3 топлива, не более	5			
Йодное число, г йода на 100 г топлива, не более	6			
Зольность, %, не более	0,01			
Коксуемость 10 %-ного остатка, %, не более	0,20			
Общее загрязнение, мг/кг, не более	24			
Содержание воды, мг/кг, не более	200			
Плотность при 15 °С, кг/м^3, не более	863,4		843,4	833,5

ГОСТ 32511-2013 распространяется на ДТ ЕВРО, предназначенное для дизельных двигателей [12]. Согласно данному стандарту в соответствии с физико-химическими свойствами, эксплуатационными характеристиками и условиями применения топливо также подразделяют на летнее (Л), межсезонное (Е), зимнее (З) и арктическое (А). Марки ДТ при этом делятся на сорта и классы:

- к летнему относят топливо сортов A, B, C, D;
- к межсезонному относят топливо сортов E, F;
- к зимнему относят топливо классов 0, 1, 2, 3;
- к арктическому относят топливо класса 4.

Свойства ДТ, регламентируемые стандартом [12], приведены в Таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Требования, предъявляемые к ДТ согласно [12]

Наименование показателя	Значение показателя
ЦЧ, не менее	51,0
Цетановый индекс (ЦИ), не менее	46,0
Плотность при 15 °С, кг/м^3	820,0-845,0
Массовая доля полициклических ароматических углеводородов, %, не более	8,0
Массовая доля серы, мг/кг, не более, для топлива	
К3	350,0
К4	50,0
К5	10,0
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, выше	55
Коксуемость 10 %-ного остатка разгонки, % масс., не более	0,3
Зольность, % масс., не более	0,01
Массовая доля воды, мг/кг, не более	200
Общее загрязнение, мг/кг, не более	24
Коррозия медной пластинки (3 ч при 50 °С), единицы по шкале	Класс 1
Окислительная стабильность:	
общее количество осадка, г/см^3, не более	25
часов, не менее	20
Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа (wsd 1,4) при 60 °С, мкм, не более	460
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм^2/с	2,000-4,500
Фракционный состав:	
при температуре 250 °С перегоняется, % об., менее	65
при температуре 350 °С перегоняется, % об., не менее	85
95 % об. перегоняется при температуре, °С, не выше	360
Содержание метиловых эфиров жирных кислот, % об., не более	7,0

Сорта летнего и межсезонного ДТ определяются по величине ПТФ, в соответствии с Таблицей 1.3.

Таблица 1.3 – Требования, предъявляемые к летнему топливу (сорта A, B, C, D) и межсезонному топливу (сорта E, F) согласно [12]

Наименование показателя	Значение показателя для сорта					
	A	B	C	D	E	F
ПТФ, °С, не выше	5	0	-5	-10	-15	-20

Классы зимнего и арктического топлив определяются в соответствии с требованиями, указанными в Таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Требования, предъявляемые к зимнему топливу (классы 0, 1, 2, 3) и арктическому топливу (класс 4) согласно [12]

Наименование показателя	Значение показателя для сорта				
	0	1	2	3	4
ПТФ, °С, не выше	-20	-26	-32	-38	-44
$T_П$, °С, не выше	-10	-16	-22	-28	-34
Плотность при 15 °С, кг/м^3	800,0-845,0		800,0-840,0		
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм^2/с	1,500-4,000			1,400-4,000	1,200-4,000
ЦЧ, не менее	49,0		48,0	47,0	
ЦИ, не менее	46,0		46,0	43,0	
Фракционный состав:					
до 180 °С перегоняется, % об., не менее	10				
до 360 °С перегоняется, % об., не менее	95				
Температура вспышки, °С, не ниже	55		40	30	30

ТР ТС 013/2011 распространяется на выпускаемое в обращение и находящееся в обращении на единой таможенной территории Таможенного союза топливо [13]. Данный документ регламентирует требования (Таблица 1.5), согласно которым ДТ подразделяются на экологические классы К2, К3, К4 и К5.

Таблица 1.5 – Требования, предъявляемые к свойствам ДТ согласно [12]

Наименование показателя	Значение показателя для экологического класса			
	К2	К3	К4	К5
Массовая доля серы, мг/кг, не более	500	350	50	10
Температура вспышки, °С, не ниже:				
для летнего и межсезонного	40		55	
для зимнего и арктического	30			
Фракционный состав: $t_{95\%}$, °С, не выше	360			
Массовая доля полициклических ароматических углеводородов, %, не более	–	11		8
ЦЧ, не менее:				
для летнего и межсезонного	45	51		
для зимнего и арктического	–	47		
Смазывающая способность, мкм, не более	–	460		
ПТФ, °С, не выше				
для летнего	–			
для межсезонного	-15			
для зимнего	-20			
для арктического	-38			

1.2 Соединения, входящие в состав дизельного топлива

Состав ДТ разнообразен. Так, ДТ, полученные из прямогонных фракций, отличаются высоким содержанием серы, а из фракций, полученных методом каталитического крекинга – содержат повышенное количество ароматических и непредельных углеводородов [14].

В состав ДТ входят:

- нормальные парафиновые (н-парафиновые) углеводороды;
- изопарафиновые углеводороды;
- нафтеновые углеводороды;
- ароматические углеводороды (моно-, би-, три-, полициклические, производные тиофена и др.) [15];
- гетероатомные соединения.

Согласно [16-18] стандартные ДТ имеют следующий углеводородный состав и молекулярно-массовое распределение (ММР):

- Парафины: 49-64 % мас.
- Н-парафины: 18-46 % мас.

Из них: низкомолекулярные н-парафины C_8-C_{15} – от 3 до 10 %; среднемолекулярные н-парафины C_{16}-C_{21} – от 3 до 7 %; высокомолекулярные н-парафины C_{22} и выше – от 0 до 2 %.

- Нафтены: 7-22 % мас.
- Ароматические углеводороды: 17-27 % мас.

  Из них: нафталины – от 1 до 5 % мас., фенантрены – от 0 до 2 % мас.
- Смолы: 0-10 % мас.

Число атомов «С» в молекуле варьируется от C_8 до C_{29}, а максимум ММР наблюдается у C_{11}-C_{13} и C_{17}-C_{19}.

Согласно [19] содержание гетероатомных соединений в ДТ следующее:

- Соединения азота: до 0,06 % мас. Представлены пиридинами и хинолинами.
- Соединения серы: до 0,20 %. Представлены сульфидами и меркаптанами.
- Кислородсодержащие соединения: до 0,01 % мас. Представлены кетонами, карбонильными соединениями.

Также в составе ДТ могут присутствовать металлы: ванадий, железко, никель и т.д.

Н-парафиновые углеводороды, по сути, являются желательной составляющей ДТ, так как характеризуются высокой самовоспламеняемостью. Чем выше молекулярная масса углеводорода, тем выше ЦЧ. Однако, н-парафины обладают плохими низкотемпературными свойствами и низкой растворимостью в углеводородах других

классов, в результате чего при пониженных температурах н-парафины образуют каркасную малоподвижную структуру, которая ухудшает прокачиваемость топлива через трубопроводы и фильтры.

Изопарафиновые углеводороды, в отличие от н-парафинов, обладают низкой самовоспламеняемостью и хорошими низкотемпературными свойствами. То есть, ЦЧ этих углеводородов понижается с разветвленностью молекул.

Средним значением между изопарафиновыми и н-парафинами по самовоспламеняемости обладают нафтеновые углеводороды. При этом нафтеновые углеводороды также обладают такими свойствами, как хорошая окислительная и термическая способность, а также хорошими низкотемпературными характеристиками.

Ароматические углеводороды без боковых цепей характеризуются самыми низкими ЦЧ. Если же у ароматического углеводорода есть боковая цепь, ЦЧ повышается – причем тем сильнее, чем длиннее парафиновая боковая цепь.

Непредельные углеводороды обладают более низкими ЦЧ по сравнению с парафиновыми углеводородами аналогичного строения.

Значение самовоспламеняемости представленных групп углеводородов убывает в ряду: н-парафины – олефины – нафтены – изопарафины – ароматические углеводороды [14]. В каждом ряду ЦЧ увеличивается с увеличением длины углеводородной цепи молекулы, так как при этом повышается склонность вещества к окислению. Обобщенные свойства углеводородов перечисленных групп представлены в Таблице 1.6.

Нежелательными компонентами в ДТ являются ароматические углеводороды, так как они обладают низкими ЦЧ, способствуют нагарообразованию в камере сгорания и увеличению эмиссии полициклических ароматических углеводородов в атмосферу.

Также нежелательными компонентами в составе ДТ являются гетероатомные соединения. Это объясняется тем, что гетероатомные соединения представлены в основном соединениями серы, а наличие серы приводит к образованию химически агрессивных и токсичных оксидов серы при сжигании топлива. В случае гетероатомных соединений азота при сгорании в условиях повышенного давления и температуры при реакции с кислородом воздуха образуется оксид азота, который далее окисляется до диоксида азота. Оксиды азота в свою очередь способны реагировать с парами воды в воздухе с образованием кислот. Оксиды азота и кислоты представляют серьезную опасность для здоровья человека.

ДТ в качестве базовых компонентов содержат прямогонные среднедистиллятные фракции нефти. Также, в ДТ вводят легкий газойль каталитического крекинга и фракции других вторичных процессов для расширения сырьевой базы. Прямогонные фракции

отличаются хорошей самовоспламеняемостью. Исходя из характеристик исходной нефти варьируются низкотемпературные характеристики прямогонных фракций и содержание в них серы.

Фракции каталитического крекинга, входящие в состав ДТ, содержат большое количество непредельных и ароматических углеводородов, следовательно, обладают невысокой термической стабильностью. Содержание серы в данных фракциях также варьируется, так как в зависимости от технологии реализации крекинга, сырье процесса может проходить или не проходить предварительную гидроочистку. Хорошими низкотемпературными свойствами, высоким ЦЧ и низким содержанием серы характеризуются фракции гидрокрекинга, которые можно считать желательным компонентом в составе ДТ.

Таблица 1.6 – Свойства углеводородов различных групп, определяющие их пригодность в качестве компонентов ДТ

Группа	Воспламеняемость	Низкотемпературные свойства	Теплота сгорания	Плотность	Дымность отработавших газов
Нормальные Парафиновые углеводороды	Хорошая	Неудовлетворительные	Низкая	Низкая	Низкая
Изопарафины	Низкая	Хорошие	Низкая	Низкая	Низкая
Олефины	Низкая	Хорошие	Низкая	Низкая	Средняя
Нафтены	Удовлетворительная	Хорошие	Средняя	Средняя	Средняя
Ароматические углеводороды	Неудовлетворительная	Удовлетворительные	Высокая	Высокая	Высокая

1.3 Депрессорные присадки для дизельного топлива: назначение, типы, состав

Депрессорные присадки (ДП) – это вещества, которые в малых дозах вводят в ДТ для снижения его низкотемпературных свойств и как следствие улучшения его марки.

Стоит отметить, что присадки снижают ПТФ и Тз ДТ, однако показатель Тп практически не подвергается данному воздействию (Рисунок 1.1).

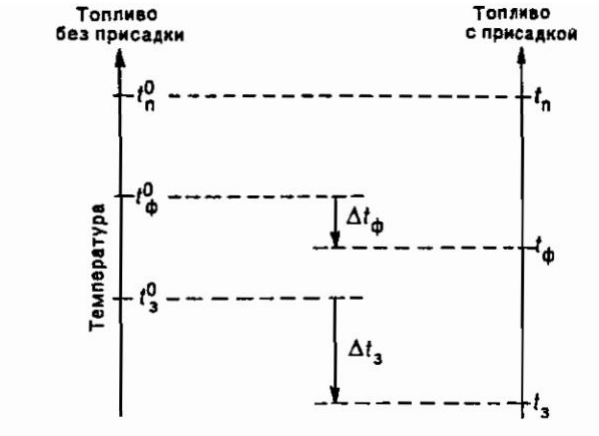


Рисунок 1.1 – Действие ДП [20]

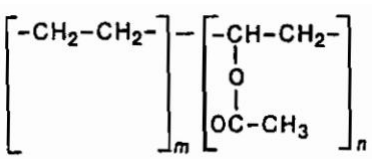
Неспособность депрессора оказать влияние на Тп топлива связана с возможностью депрессора препятствовать только росту кристаллов н-парафинов, без возможности предотвратить образование начальных центров кристаллизации. При дальнейшем снижении температуры кристаллы н-парафинов растут и образуют пространственные структуры, вследствие чего ДТ теряет способность проходить через топливные фильтры. Именно в этот момент начинают действовать депрессоры и, как сказано ранее, препятствуют росту кристаллов н-парафинов, взаимодействуя с их поверхностью.

ДП в основном представляют собой растворы активного вещества в органическом растворителе (обычно углеводородном). Под активным веществом понимают вещество, непосредственно обеспечивающее депрессорное действие. Растворитель обеспечивает быструю растворимость и равномерное распределение депрессора в нефти или нефтепродукте, а также придание присадке товарной формы. В настоящее время по химической природе активного вещества присадки классифицируют на содержащие полимерные вещества и органические (неполимерные) соединения.

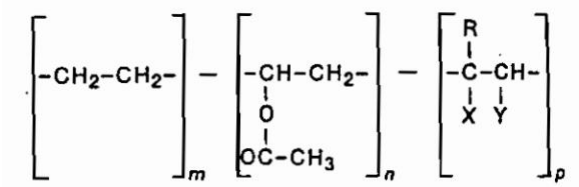
Полимерные вещества представлены следующими соединениями:

1. *Сополимеры этилена с полярными мономерами*

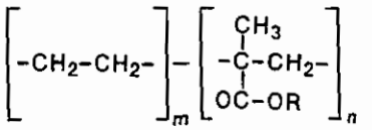
- Сополимеры этилена с винилацетатом:



- Тройные сополимеры на основе этилена и винилацетата:

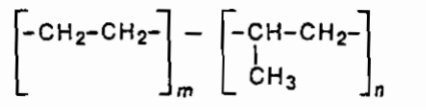


- Сополимеры этилена с алкил(мет)акрилатами:

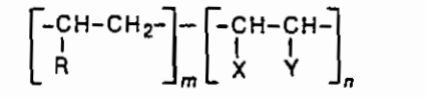


2. Полиолефины и их модификации

- Разветвленный полиэтилен $(-CH_2-CH_2)_m$; сополимеры этилена с пропиленом (и их модификации):



- Сополимеры высших олефинов:

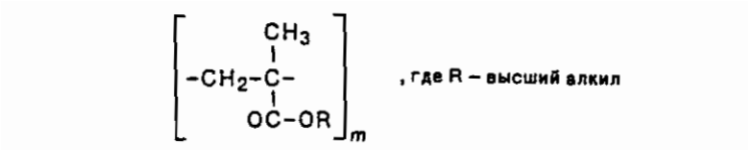


- Хлорированный полиэтилен (или сополимер):

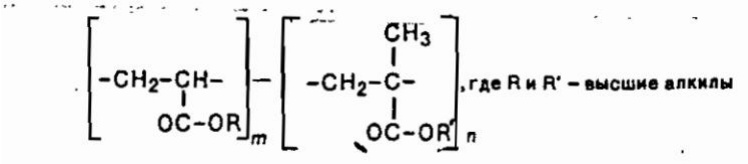
$-CH_2-CH(Cl)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH(Cl)-CH_2-CH_2-$

3. Полимеры алкил(мет)акрилатов

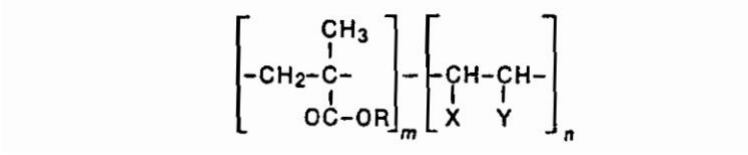
- Полиалкилметакрилат:



- Сополимеры алкилакрелатов с алкилметакрилатами:

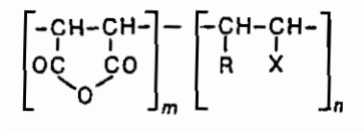


- Сополимеры алкил(мет)акрилатов с другими мономерами:

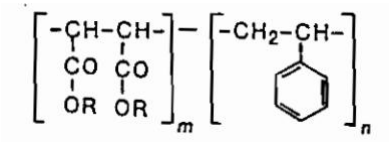


4. Полимеры производных малеиновой и фумаровой кислот

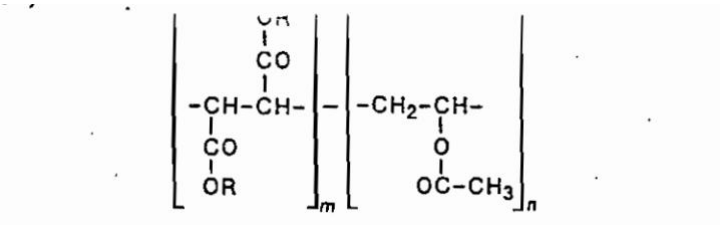
- Сополимеры малеинового ангидрида (и их модификации):



- Сополимеры диалкилмалеината со стиролом (или другим мономером):



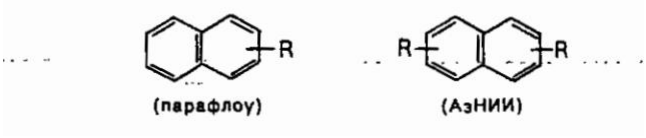
- Сополимеры диалкилфумарата с винилацетатом (или другим мономером):



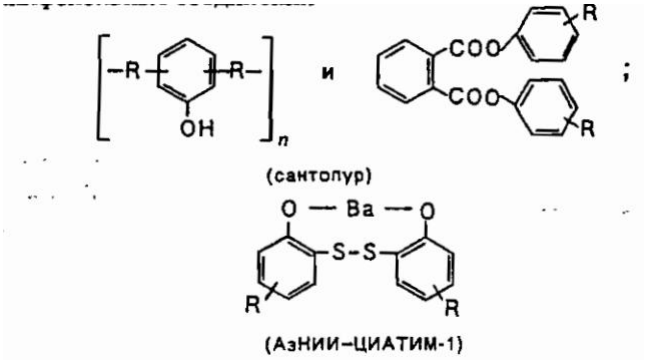
Органические (неполимерные) соединения представлены следующими соединениями:

1. Алкилароматические соединения

- Алкилнафталины:



- Алкилфенольные соединения:

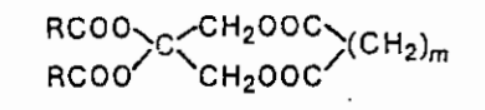


2. Смолисто-асфальтеновые вещества

Данные соединения невозможно выразить общими формулами за счет сложности и разнообразия их строения. Смолисто-асфальтеновые вещества представляют собой наиболее высокомолекулярные соединения нефти и нефтепродуктов. По химическому строению представляют собой конденсированные ароматические и нафтен-ароматические системы с алкильными цепями, связанные с пяти- и шестичленными гетероциклами, содержащими кислород, серу и азот.

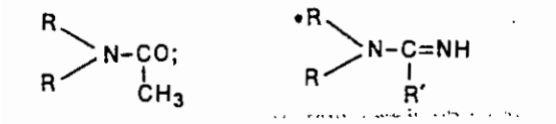
3. Сложные эфиры

- Монокарбоновых высших кислот и многоатомных спиртов $RCOOH_2CH_2OOCR$ – этиленгликонаты.
- $RCOOH_2CH(OOCR)CH_2OOCR$ – глицераты.
- $(RCOOCH_2)_4C$ – эфиры пентаэритрита:
  - дикарбоновых кислоты и высших спиртов $ROOC\text{-}(CH_2)_n\text{-}COOR$.
  - монокарбоновых высших кислот, пентаэритрита и дикарбоновых кислот.

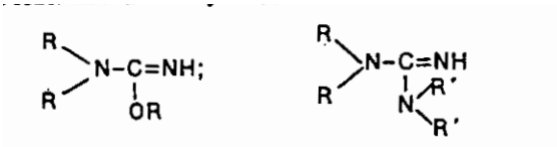


4. Азотсодержащие соединения

- Алкиламины RNH_2, R_2NH, R_3N, где R – высший алкил.
- Алкиламиды и алкиламидины:



- Алкилизмочевины и алкилгуанидины:



Все вышеперечисленные типы присадок обладают тремя общими признаками:

- Значительная молекулярная масса (от 500 до 10000), которая в несколько раз превосходит молекулярную массу наиболее тяжелых н-парафинов нефтепродуктов и нефтей, обуславливающих их низкотемпературные свойства.
- Макромолекула ДП, в основном, представляет собой сочетание полиметиленовой цепи с полярными группами.
- Все вещества полидисперсны как по молекулярной массе, так и по составу, т.е. присадка не индивидуальное вещество, а смесь молекул различного состава и молекулярной массы.

По составу активного вещества ДП могут быть одно-, двух и многокомпонентными. По функциональным свойства ДП могут быть многофункциональными, т.е. сочетать депрессорную активность с другими свойствами. Например, диспергирующими или моющими и т.д. Такое сочетание является наиболее экономически выгодным.

Наиболее распространённым и более эффективным типом присадок являются ДП на основе сополимеров этилена с винилацетатом во всевозможных модификациях.

1.4 Представления о механизме действия депрессорных присадок и их взаимодействии с соединениями дизельного топлива

Основными причинами потери способности топлива проходить через фильтры при снижении температуры являются увеличение вязкости топлива за счет образования трехмерной кристаллической структуры [21-23]. Потеря подвижности нефтепродуктов при понижении температуры рассматривается с различных точек зрения:

- Мицеллярная теория. В данной теории углеводородная смесь рассматривается как сильно ассоциированная жидкость. При ассоциации молекул жидкости образуются мицеллы, причем образование мицелл возможно при температуре, которая значительно превышает температуру застывания углеводородной смеси. С понижением температуры мицеллы иммобилизуют значительную часть углеводородов, что приводит к потере подвижности системы независимо от выделения из раствора твердой фазы.
- Сольватационная теория. Согласно данной теории, рассматривается взаимодействие кристаллов н-парафинов с окружающей углеводородной средой. При понижении температуры вокруг появляющихся кристаллов н-парафинов за счет ориентации молекул жидкой фазы образуется сольватная оболочка, которая иммобилизует часть дисперсионной среды, в результате чего система теряет подвижность.
- Кристаллизационная теория. Застывание нефтепродуктов обуславливается образованием кристаллической фазы: при понижении температуры выделяются твердые кристаллы н-парафинов, которые слипаясь между собой, формируют пространственную сетку (каркас) связывающие жидкую фазу. В настоящее время большинство исследователей основывается на данной теории.

Следовательно, для улучшения низкотемпературных свойств топлива необходимо либо уменьшить содержание н-парафинов, либо предотвратить рост и коагуляцию кристаллов, образующихся при охлаждении [24-26]. В этом заключается принцип действия депрессорных добавок, исследователи выделяют несколько основных механизмов взаимодействия депрессоров с н-парафинами, содержащимися в топливе [27, 28]:

- Адсорбционная теория. Депрессор адсорбируется на гранях кристаллов н-парафинов таким образом, что полярные фрагменты молекул депрессора обращены к поверхности кристаллов н-парафинов, а неполярные к углеводородной среде. Адсорбируясь, депрессор вызывает изменение формы и размера кристаллов н-парафинов.

Вследствие большого объема неполярных фрагментов молекулы препятствуют сближению кристаллов н-парафинов друг с другом, что предотвращает образование пространственного каркаса и застывание нефтепродукта [29-31].

Механизм адсорбции типичен для добавок на основе сополимеров этилена с винилацетатом (ЭВА), поскольку молекулы этого соединения состоят из длинного углеродного остова с боковыми полярными группами винилацетата. Вследствие адсорбции на поверхности, во-первых, замедляется рост кристаллов в направлении, перпендикулярном этой поверхности, а также предотвращается коагуляция кристаллов благодаря наличию полярных винилацетатных (ВА) групп на их поверхности [24, 32]. Предполагаемая схема механизма адсорбции ДП представлена на Рисунке 1.2.

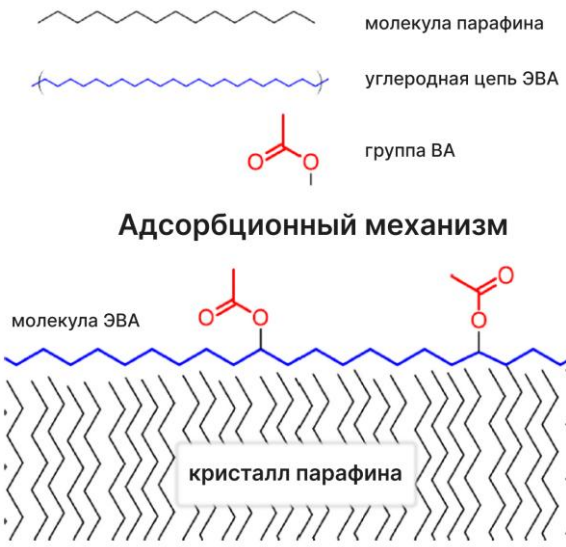


Рисунок 1.2 – Схема адсорбционного механизма действия ДП

- Кристаллизационная теория. Рассматривают действие депрессора как поверхностное, так и объемное. Объемное действие объясняется образованием смешанных кристаллов н-парафинов с молекулами депрессора. Пространственное – депрессор образует центры кристаллизации, на поверхности которых группируются кристаллы н-парафинов, формируя скопление в виде друз.

Механизм сокристаллизации реализуется в случае наличия алкильных боковых цепей в молекуле присадки, они внедряются в структуру образующихся кристаллов, тем самым уменьшая их размер, и благодаря полярным функциональным группам предотвращают коагуляцию [33, 34]. Данный механизм действия характерен для сополимеров альфа-олефинов с малеиновым ангидридом (САОМ), схема которого показана на Рисунке 1.3.

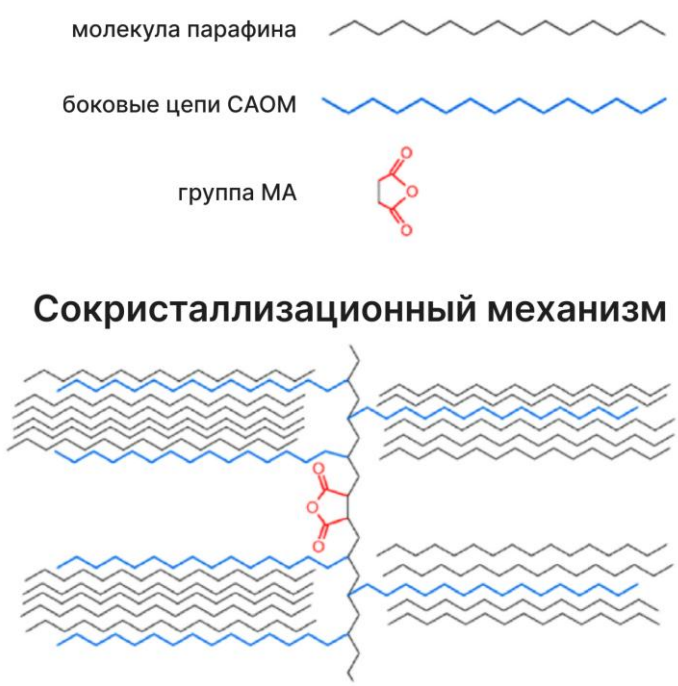


Рисунок 1.3 – Схема сокристаллизационного механизма действия ДП

- Нуклеационный механизм. Данный механизм действия ДП включает создание большого количества центров кристаллизации в топливе, в результате чего количество кристаллов, образующихся при охлаждении, значительно увеличивается, и одновременно уменьшается их размер [35, 36]. Центрами кристаллизации в этом случае могут быть наночастицы минералов, оксида графена или молекул асфальтенов. Схема взаимодействия компонентов топлива с ДП по механизму нуклеации представлена на Рисунке 1.4.

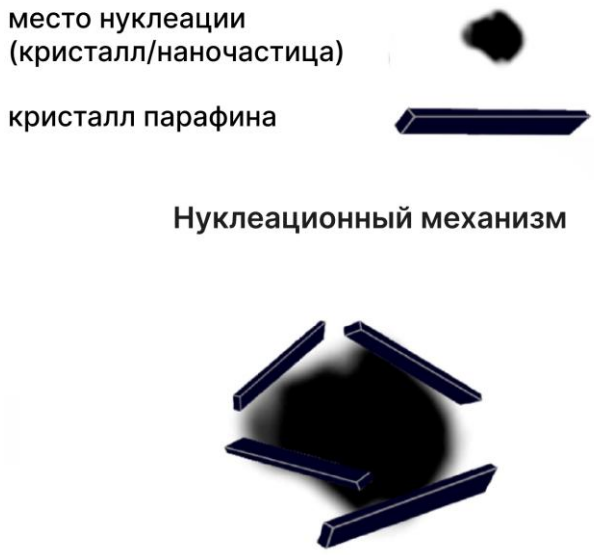


Рисунок 1.4 – Схема нуклеационного механизма действия ДП

- Теория комплексов. Молекулы депрессора, в среде нефтепродукта, сцепляются своими полярными концами и образуют мицеллы. Углеводородные

фрагменты мицелл направлены наружу, в среду, благодаря чему мицеллы связывают в сольватные оболочки большие количества углеводородов, и это задерживает образование пространственной сетки из кристаллов н-парафинов при охлаждении нефтяной фракции.

- Также предложен механизм действия депрессора, в котором сочетается концепции адсорбции и образования комплексов в зависимости от содержания н-парафинов в нефтепродукте. При малых концентрациях н-парафинов происходит образование ассоциированных комплексов молекул депрессора, а при больших – адсорбция депрессора на кристаллах н-парафинов.

Таким образом, общепринятый механизм действия ДП заключается в их способности адсорбироваться на поверхности зарождающихся кристаллов н-парафина, предотвращая их рост и агрегацию [27, 38].

Для уточнения теории необходимо понимать меняется ли кристаллическая ячейка н-парафинов при воздействии депрессоров и как депрессоры влияют на морфологию кристаллов н-парафинов.

В кристалле молекулы н-парафинов имеют структуру зигзагообразных цепочек углеродного скелета, расположенных параллельно. В зависимости от числа атомов углерода в молекуле и температуры кристаллизации индивидуальные н-парафины, относящиеся к полиморфным соединениям, кристаллизуются в основном в четырёх формах: гексагональной, орторомбической, моноклинной и триклинной (Рисунок 1.5) [39].

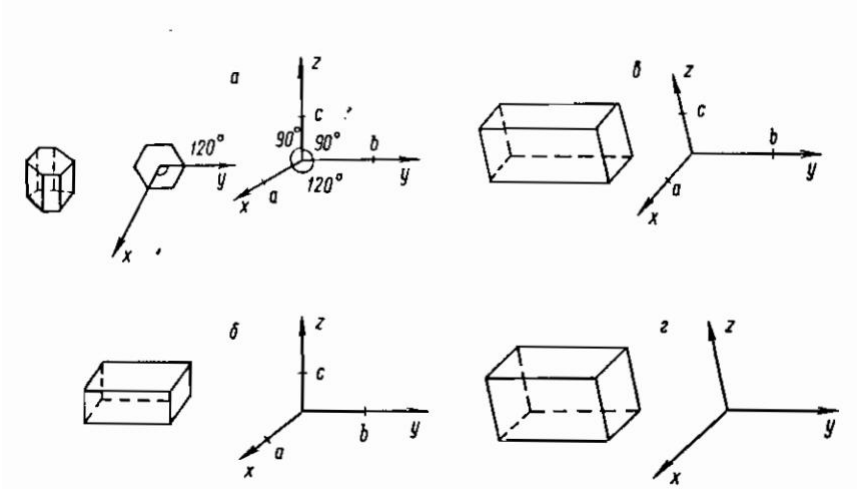


Рисунок 1.5 – Виды кристаллографической ячейки н-парафинов:
а – гексагональная, б – орторомбическая, в – моноклинная, г – триклинная

При гексагональной структуре молекулы вращаются вокруг своих длинных осей, при остальных строениях наблюдается только колебательное движение молекул около своего среднего положения. Гексагональную структуру имеют н-парафины с нечетным

числом атомов углерода при температуре выше полиморфного перехода, а орторомбическую – ниже полиморфного перехода. В высокотемпературной области у н-парафинов с четным числом атомов углерода начиная с C_{24} образуется гексагональная структура. При понижении температур для н-парафинов C_{18}-C_{26} структура переходит в триклинную, а для н-парафинов C_{26}-C_{36} – в моноклинную.

С помощью рентгеновских исследований было рассмотрено воздействие депрессоров на кристаллографическую решетку н-парафинов. Для этого кристаллы н-парафинов выделили из растворов индивидуальных растворителей и ДТ. Таким образом выявили, что при добавлении депрессоров размеры ячеек и вид решеток не изменяются, т.е. при воздействии ДП не образуются смешанные кристаллы между молекулами н-парафинов и депрессорами.

При выделении н-парафинов из растворов неполярных растворителей выявили, что образуются кристаллы орторомбической формы при характерной ступенчатой слоистости кристаллов. Таким образом образуется пирамида из параллельных тонких пластин за счет кристаллизации нового слоя на основе предыдущего. Пирамидальные кристаллы, которые состоят из наслоенных друг на друга пластин также образуют алкилнафтеновые и алкилароматические углеводороды, содержащие н-алкильные группы. Однако кристаллы имеют размер и строение менее слоистое, чем у н-парафинов, выделенных из неполярных растворителей. А при совместной кристаллизации всех вышеперечисленных углеводородов в неполярных растворителях образуются смешанные кристаллы ромбической формы. Размеры зависят от содержания циклических углеводородов – с их увеличением уменьшается площадь кристаллов и степень наслоения.

Пластинчатую и игольчатую форму имеют кристаллы н-парафинов углеводородных растворов при охлаждении. Пластинчатые монокристаллы образуются при медленной кристаллизации и имеют длину по диагонали до 2-3 мм. В результате более быстрой кристаллизации при низкой температуре образуются игольчатые кристаллы. Также существуют и другие формы:

1. Длинные кристаллы 100-500 мкм (толщина 5-10 мкм);
2. Плохо сформированные кристаллы, состоящие из монокристаллов размером 1 мкм;
3. Дендриты, представляющие собой нерегулярные структуры из пластин с большими размерами;
4. Блоки длиной от 0, 1 до 0,5 мкм.

Образование таких форм имеет место при кристаллизации н-парафинов в нефтяных топливах, маслах и нефтях, т.к. данные формы обычно кристаллизуются при наличии

в системе микропримесей, когда используются не идеально чистые растворитель или н-парафин.

В молекулах ДП содержатся полиметиленовые сегменты, которые идентичны с н-парафинами нефтей и нефтепродуктов. Предположительно, данные сегменты могут сокристаллизовываться с н-парафинами по схеме, представленной на Рисунке 1.6.

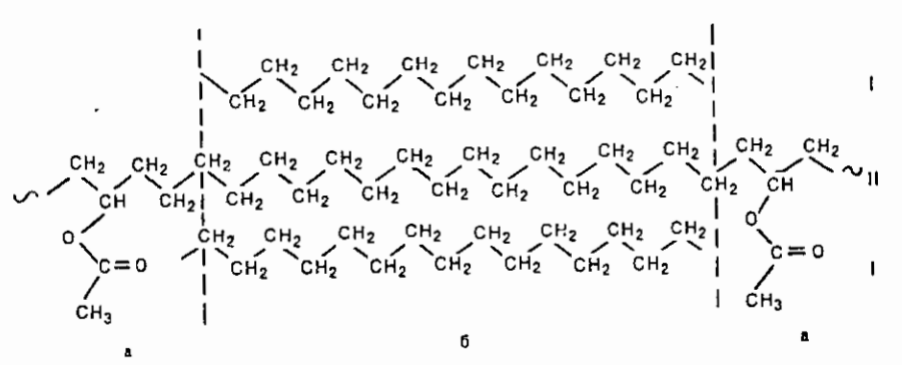


Рисунок 1.6 – Схема взаимодействия молекул н-парафинов
с молекулами сополимера этилена с винилацетатом:
I – н-парафин, II – сополимер, а – аморфная область, б – кристаллическая область

Для взаимодействия с кристаллами н-парафинов и проявления депрессорного эффекта сополимер не должен образовывать самостоятельную кристаллическую фазу, но должен обладать достаточной упорядоченностью. Макромолекулы сополимера должны иметь развернутую конформацию, облегчающую взаимодействие с поверхностью кристалла н-парафина. Такой конформацией обладают молекулы в упорядоченных, т.е. в ленточных структурах. Сополимеры этилена с винилацетатом, являющиеся активной основой ДП к ДТ – практически аморфные вещества, однако они все склонны к упорядочению в пределах аморфного состояния и образуют четко выраженные структуры и пачки с распрямленными молекулами [40, 41]. Сопоставление структуры сополимера с его депрессорными свойствами показывает, что наибольшая депрессорная эффективность совпадает с появлением ленточных структур и пачек, когда степень кристалличности практически равна нулю. Аналогичная закономерность справедлива и для сополимеров этилена с метил-бутилметакрилатами [41, 42].

Таким образом в присутствии депрессоров наблюдается изменение морфологии н-парафинов как на модельных смесях н-парафинов, так и в самих нефтепродуктах. То есть размеры кристаллов н-парафинов уменьшаются, а форма кристаллов изменяется (Рисунок 1.7).

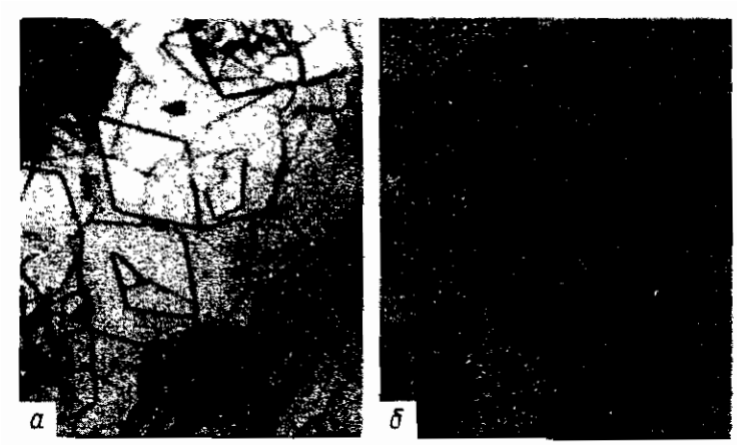


Рисунок 1.7 – Изменение морфологии кристаллов н-парафинов
под влиянием ДП на основе сополимеров этилена с винилацетатом
(оптическая микроскопия):
а – кристаллы н-парафина ромбические,
б – кристаллы н-парафина в присутствии сополимерной присадки

Снижение Тз нефтепродуктов объясняется именно этим фактором, т.к. пластинчатые кристаллы (тонкие с большой площадью) легче образуют пространственный каркас, чем мелкие компактные кристаллы.

Снижение ПТФ объясняется изменением формы кристаллов н-парафинов с пластинчатой и стержнеобразной на игольчатую или зернистую при добавлении сополимера этилена с винилацетатом. Видоизменённые и измельченные кристаллы легче проходят через фильтры.

При использовании в качестве депрессора смолистых соединений кристаллы имеют меньшую степень симметрии и представляют собой нерегулярные пластины, а при использовании асфальтенов – кристаллы представляют собой дендриты. Использование смол и асфальтенов одновременно приводит к образованию дендритов и пластин в равновесном соотношении. Данный эффект объясняется тем, что при росте кристалла молекулы ДП рассредотачиваются на поверхности кристаллов, которые после этого растут в тех участках, где количество молекул депрессора наименьшее.

Изменение морфологии кристаллов н-парафинов при воздействии депрессорных присадок представлено на Рисунке 1.8.

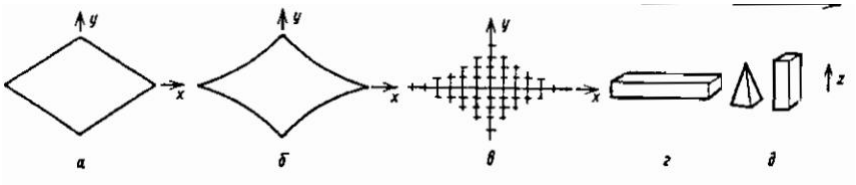


Рисунок 1.8 – Этапы роста кристаллов н-парафинов в присутствии ДП:
а – без присадки, б – преимущественный рост по углам и толщине,
в – дендритный рост и утолщение, г – кристаллы нерегулярной формы,
д – тетрагональные пирамиды и ромбические призмы

Кристалл н-парафина представлен тонкой пластиной в виде ромба. При введении ДП рост кристаллов тормозится в длину и ширину, увеличивается в толщину, т.е. компактность кристаллов возрастает. Далее молекулы депрессора аккумулируются на гранях кристаллов в результате поверхностного взаимодействия с кристаллами н-парафинов. Дальнейший рост происходит по углам, т.к. в них сосредоточено наименьшее количество молекул депрессора, мешающих росту. Далее, с увеличением концентрации ДП, наблюдается дендритный рост и утолщение кристаллов, образование тетрагональных пирамид и ромбических призм.

Также стоит упомянуть, что в смеси метилэтилкетона и толуола в присутствии сополимера этилена с винилацетатом и полиалкилметакрилатом наблюдается выделение сополимера этилена с винилацетатом раньше, чем н-парафинов, т.к. среда является плохим растворителем для полимерных присадок. Кристаллы сополимера выделяются в виде тонких пирамидальных пластинок, на которых агломерируются и растут кристаллы н-парафинов, повторяя структуру сополимера.

Таким образом, все вышесказанное говорит о том, что существуют различные морфологии кристаллов н-парафинов при воздействии депрессоров.

2 Литературный обзор

Состав современных ДП многообразен [43-53], однако не менее важным фактором, определяющим эффективность их действия, является состав ДТ. Его влияние может быть настолько значительным, что приводит к полной неэффективности присадки. Вместе с тем состав топлива может не только снижать, но и повышать эффективность действия ДП, что открывает возможности для активации их действия путем управляемой модификации состава топлива.

Кроме того, актуальным является поиск альтернативных депрессорных соединений, желательно близких по природе к топливам нефтяного происхождения и способных проявлять депрессорные свойства.

2.1 Закономерности влияния состава дизельного топлива на эффективность действия депрессорных присадок

Эффективность действия добавляемых в ДТ ДП зависит как от строения их молекул и концентрации, так и от широты фракционного состава топлива и соотношения входящих в его состав углеводородов [54].

Так, исследование [55] показало, что топлива с более широким диапазоном фракционного состава лучше воспринимают действие присадок. В частности, при введении 0,5 % об. присадки в ДТ № 2 и № 3, обладающие наибольшей широтой фракционного состава (147 °С и 140 °С соответственно), зафиксировано наиболее заметное снижение $Т_З$: на 29,4 °С для ДТ № 2 и на 26,4 °С для ДТ № 3.

Авторами исследований [56, 57] установлено, что приемистость топлив к ДП возрастает за счет широты фракционного состава, а также с увеличением общего содержания н-парафинов средней молекулярной массы ($С_{12}$-$С_{17}$).

Авторами исследования [57] также установлено, что ключевыми факторами, положительно влияющими на низкотемпературные свойства $Д_Т$, являются узкий фракционный состав, повышенное содержание н-парафинов малой ($С_9$-$С_{11}$) и средней молекулярной массы ($С_{12}$-$С_{17}$), пониженное содержание н-парафинов с большой молекулярной массой ($С_{18}$-$С_{22}$), а также повышенное соотношение короткоцепочных н-парафинов (до $С_{14}$) к длинноцепочным (от $С_{15}$). Так, наилучшие низкотемпературные свойства ($Т_З$ = -34,3 °С, $Т_{ФП}$ = -19,7 °С) показал образец $Д_Т$ № 5, имеющий самый узкий фракционный состав (67 °С), наименьшее содержание $С_{18}$-$С_{22}$ (4,81 % мас.), наибольшее содержание $С_{12}$-$С_{17}$, а также максимальное соотношение короткоцепочных н-парафинов к длинноцепочным (0,976).

В работе [58] авторами установлено, что максимальное снижение Тп и Тз авиационного ДТ достигается за счет уменьшения содержания высококипящих

н-парафинов при оптимальном содержании низкокипящих н-парафинов и моноциклических ароматических углеводородов. Кроме того, авторы подчеркнули, что добавление 10 % мас. керосина в ДТ оказывает меньшее влияние на его низкотемпературные свойства по сравнению с удалением концевых фракций, выкипающих выше 360 °С.

Также стоит учитывать и влияние углеводородного состава топлива на эффективность ДП поскольку механизм действия присадок предполагает взаимодействие с кристаллизующимися н-парафинами. Это подтверждается исследованием [59], в котором изучали пять образцов прямогонного ДТ с преобладанием парафиновых углеводородов. Так, для образцов с высоким содержанием парафинов (46,9; 44,2 и 43,7 % мас.) наблюдалось большее среднее изменение $T_З$ (14; 17 и 14 °С соответственно).

Вместе с тем сами н-парафины характеризуются высокими $T_З$, а их повышенное содержание в топливе ухудшает низкотемпературные свойства. Согласно данным исследования [56], максимальная эффективность ДП достигается в образце ДТ с относительно невысокой долей парафиновых углеводородов – 52,7 % мас. Это позволяет говорить о наличии оптимального содержания парафинов, при котором действие присадок проявляется наиболее интенсивно.

Авторы работы [60] также провели исследование влияния углеводородного состава ДТ на их низкотемпературные свойства. В ходе работы авторы использовали образцы прямогонного, а также гидроочищенного летнего и зимнего ДТ. Было выявлено, что их эксплуатационные свойства напрямую зависят от длины алкильных цепей и ширины фракционного состава. Авторы установили, что чем уже температурные пределы выкипания ДТ, тем сложнее обеспечить эффективность действия ДП. Анализ состава показал, что в зимнем ДТ преобладают парафино-нафтеновые углеводороды с более короткими цепями C_{11}-C_{14}, обеспечивающими лучшие низкотемпературные свойства, в то время как в летнем топливе значительно выше содержание углеводородов C_{15}-C_{18}. Таким образом, авторы выяснили, что с ростом содержания тяжелых н-парафинов с длинными углеводородными цепочками и сужением фракционного состава эффективность стандартных методов депрессии уменьшается, что требует более точного и направленного подбора присадок для каждого типа топлива.

В работе [61] авторы исследовали взаимосвязь между углеводородным составом, молекулярно-массовым распределением н-парафинов и низкотемпературными свойствами пяти образцов ДТ. Авторы установили, что индивидуальные н-парафины распределяются в топливе согласно закону Гаусса, при этом длина цепи критически влияет на показатели

застывания и фильтруемости. В ходе анализа авторы выявили, что увеличение доли легких н-парафинов с длиной цепи C_{10}-C_{14} оказывает положительный эффект, способствуя улучшению низкотемпературных свойств, а наличие в составе высококипящих н-парафинов фракции C_{15}-C_{28} негативно влияет на Тз и ПТФ, так как эти углеводороды выступают основными центрами кристаллизации. Таким образом, авторы выяснили, что с ростом содержания высокомолекулярных н-парафинов и расширением фракционного состава топлива его низкотемпературные свойства ухудшаются.

Существенную роль играют и конкретные характеристики парафинов: их молекулярная масса, длина нормальной парафиновой цепи до разветвления, а также молекулярно-массовое распределение. Так, рост концентрации парафинов фракций C_6-C_{14} способствует снижению ПТФ, тогда как более тяжелые парафины фракций C_{15}-C_{19} и C_{20}-C_{24}, напротив, приводят к ее повышению [14].

В работе [62] изучалось влияние депрессоров Тп на основе сополимеров этилена с винилацетатом и сополимеров алкилметакрилатов с бензилметакрилатом на низкотемпературные свойства ДТ и фракций различного происхождения. Было установлено, что на Тп топлива без присадок в основном влияет средняя массовая длина н-парафинов, а эффективность депрессоров Тп зависит от относительной дисперсности н-парафинов – параметра, отражающего равномерность распределения н-парафинов по длине. Чем выше относительная дисперсность н-парафинов в топливе, тем сильнее снижается Тп топлива при добавлении в него депрессоров Тп. Этот факт можно объяснить более равномерным образованием кристаллов в топливах с высокой относительной дисперсностью н-парафинов и, как следствие, более эффективной адсорбцией молекул присадок, которые препятствуют росту кристаллов и улучшают фильтруемость и текучесть топлива при низких температурах.

В работе [63] авторы исследовали влияние молекулярно-массового распределения н-парафинов в модельных смесях ДТ на эффективность действия ДП на основе сополимера этилена с винилацетатом. Для экспериментов были использованы смеси на основе керосиновой фракции с добавлением высокомолекулярных углеводородов (выше 280 °С). В ходе исследования авторы выявили, что чем выше доля высокомолекулярных н-парафинов в составе топлива, тем ниже становится значение ПТФ, причем этот эффект практически не зависит от концентрации самой присадки. Авторы предполагают, что рост содержания данной группы углеводородов ускоряет кристаллизацию и при нарушении оптимального баланса приводит к росту кристаллов, которые не успевают модифицироваться депрессором. Также авторы установили, что для достижения максимального снижения Тз по мере увеличения содержания высокомолекулярных

н-парафинов требуется пропорциональное повышение концентрации депрессора. Таким образом, авторы выяснили, что эффективность действия ДП тесно связана с балансом между концентрацией присадки и содержанием парафинов C_{15}-C_{26}, что критически важно для управления низкотемпературными свойствами топлива.

В исследовании [64] изучали, как добавление тяжелых н-парафинов влияет на эффективность ДП. Результаты показали, что введение 0,1 % мас. тяжелых н-парафинов усиливает действие присадки: для первого образца ДТ снижение ПТФ составило 6 °С, для второго – 2 °С. Кроме того, во втором образце наблюдалось дополнительное снижение $Т_З$ на 8 °С. Таким образом, было установлено, что добавление тяжелых н-парафинов способствует повышению эффективности ДП как в отношении ПТФ, так и в отношении $Т_З$.

В дополнение к факторам, представленным в работе [57], авторы исследования [65] также выделяют влияние содержания нафтенов и коэффициента нормальности парафинов – отношения содержания н-парафинов к изо-парафинам. Так, наилучшие низкотемпературные свойства ($Т_З$ = -33,2 °С, $Т_{ФП}$ = -27,4 °С) проявил образец $Д_Т$, обладающий наименьшим содержанием н-парафинов (49,74 % мас.), самым низким коэффициентом нормальности (0,6) и наибольшим содержанием нафтенов (21,47 % мас.). Положительное влияние нафтенов объясняется тем, что их циклическое строение вызывает пространственные затруднения для сращивания н-парафинов.

В работах [66, 67] также описываются особенности углеводородного состава $Д_Т$, влияющие на улучшение низкотемпературных свойств в присутствии присадок. Авторы исследования [66] делают вывод о том, что ключевым параметром, определяющими эффективность действия присадок, является относительная дисперсия н-парафинов (RD) – показатель, характеризующий однородность распределения н-парафинов по длине цепи. Так, при добавлении сополимерной присадки в образец $Д_Т$, обладающий наибольшим показателем RD (27,8 %), было достигнуто максимальное снижение ПТФ на 14 °С.

На эффективность ДП также влияет присутствие ароматических углеводородов. Так, авторами работы [67] установлено, что наилучшие низкотемпературные свойства топлива и его приемистость к депрессорным и депрессорно-диспергирующим присадкам наблюдаются при содержании в ДТ более 20 % мас. ароматических углеводородов и соотношении ароматических углеводородов к нафтенам менее 0,8 % мас. При этом ухудшение низкотемпературных свойств и приемистости наблюдается при содержании в ДТ более 60 % мас. н-парафинов и соотношении ароматических углеводородов к нафтенам более 1 %.

Среди ароматических углеводородов наибольшую восприимчивость к ДП проявляют те, которые содержат боковые парафиновые цепи. При увеличении числа ароматических колец и сокращении длины боковых цепей их восприимчивость к присадкам снижается. Например, как подтверждено в работе [68], менее полярные ароматические углеводороды (например, толуол) оказывают меньшее негативное влияние на действие депрессора по сравнению с более полярными (например, тетралином).

Депрессорные присадки добавляют не только в ДТ, но и в нефть для предотвращения образования кристаллов н-парафиновых углеводородов. Так, авторами работы [69] было установлено, что эффективность присадки напрямую зависит от характеристик парафинов: чем выше молекулярная масса н-парафинов, тем лучше проявляются свойства депрессора. Общая эффективность действия присадки существенно снижается при изменении состава нефти, а именно, эффективность депрессора убывает с ростом содержания н-парафинов в нефти в диапазоне от 4 до 20 % мас. Также негативное влияние оказывают асфальто-смолистые соединения: при их концентрации выше 15 % мас. действие присадки ослабевает. Таким образом, авторы выяснили, что с ростом молекулярной массы н-парафинов эффективность депрессора увеличивается, однако при повышении общей концентрации н-парафинов и смол в нефти она заметно уменьшается. Авторы отмечают, что химический характер и молекулярное строение н-парафинов напрямую определяют эффективность действия ДП, т.к. молекулы, представляющие собой нафтеновое кольцо с длинной парафиновой цепью, активно взаимодействуют с аналогичными длинными цепями молекул депрессоров.

Таким образом, исходя из всего вышеперечисленного можно видеть, что эффективность действия ДП в ДТ определяется совокупным влиянием фракционного и углеводородного состава ДТ, содержания и молекулярно-массового распределения н-парафиновых углеводородов, соотношения н- и изо-парафинов, а также наличием ароматических и нафтеновых углеводородов. При этом на низкотемпературные свойства топлива и его восприимчивость к присадкам влияют не только общее содержание отдельных групп углеводородов, но и их строение: длина углеродной цепи н-парафинов, наличие разветвления, соотношение коротко- и длинноцепочечных парафинов, а также структура ароматических соединений. В связи с этим фракционный и углеводородный состав ДТ следует рассматривать как один из ключевых факторов, определяющих эффективность действия ДП.

2.2 Способы повышения эффективности действия депрессорных присадок

Также существуют другие способы повышения эффективности действия ДП.

Так, одним из методов является изменение концентрации добавляемой присадки. Авторы статьи [70] утверждают, что высокие дозировки ДП экономически и технологически ограничивают их применение, поэтому исследователи разработали высокоэффективную присадку, работающую при малых концентрациях. Оптимальный разработанный образец снижает ПТФ и Тз уже при концентрации в 400 ppm.

А авторы работы [71] выявили, что эффективность присадки зависит не только от расчётной дозировки, но и от фактической концентрации ДП в готовом топливе. Таким образом авторы предложили аналитический подход для определения концентрации присадки в ДТ методом ближней ИК-спектроскопии с хемометрической обработкой, что позволяет предотвращать как недоввод, так и экономически нецелесообразную передозировку.

Также ученые исследуют такой фактор, как температура ввода ДП. Так, в работе [72] авторы вводили ДП в ДТ при температурах 15, 25, 35, 45 и 55 °С. Показано, что повышение температуры ввода до 35-55 °С усиливает действие присадки в отношении ПТФ (депрессия 6-7 °С).

В работе [73] авторы утверждают, что ДП должна быть введена в топливо, при температуре, более высокой чем температура плавления н-парафинов, находящихся в составе топлива. Т.е. депрессор должен быть введён в топливо и равномерно распределён до интенсивной кристаллизации н-парафинов, иначе его способность модифицировать зарождение и рост кристаллов ограничивается.

Так, авторы работы [74] растворяли и смешивали присадку с топливом при повышенной температуре, что обеспечило ее равномерное распределение и доказывает предположение о том, что условия приготовления образца, а именно температура ввода присадки, ее растворение и перемешивание влияют на проявление депрессорного эффекта.

В работах [75, 76] авторы добивались улучшения эффективности действия ДП путем ее совместного введения в топливо с диспергаторами. Таким образом авторы доказали, что, что повышение эффективности депрессорного действия можно достичь предотвращением агрегации и оседания н-парафиновых кристаллов.

В некоторых работах авторы повышают эффективность ДП их модифицированием. В работе [77] авторы исследовали гибридные ДП, полученные на основе органически модифицированной наноглины и полимерных ДП, включая полиметилакрилаты, ЭВА и поли-α-олефины; в работе [78] авторы получили нанокомпозитные депрессоры на основе

сополимеров алкилметакрилата с малеиновым ангидридом и наночастиц SiO_2; в работе [79] авторы синтезировали наногибридные полиметакрилатные депрессоры и исследовали их совместное применение с ЭВА; а авторы работы [80] оценили влияние добавления в состав ДТ гексадецилакрилат-октилат-гексадецена и его нанокомпозита с нанобентонитом в качестве депрессоров низкотемпературных свойств. Данные работы показывают, что наночастицы могут изменять механизм кристаллизации н-парафинов и усиливать действие полимерной присадки (максимальная депрессия в отношении Тп и Тз составила 15 и 30 °С соответственно).

В работе [81] исследовано влияние добавления в состав ДТ природных ароматических эфиров – эстрагола (ЕЕ), метилгексенола (МЕ) и альфа-азерона (АЕ) в сочетании с тетрадецилметакрилатом (C_{14}МС). Авторами исследования установлено, что депрессорная активность уменьшается в ряду C_{14}МС-АЕ – C_{14}МС-МЕ – C_{14}МС-ЕЕ. Так, добавление C_{14}МС и АЕ в соотношении 9:1 позволило снизить Тз и ПТФ ДТ на 20 и 12 °С соответственно.

Авторы работ [82, 83] обнаружили, что добавление 10 % мас. биодобавки с содержанием этилпальмитата 23,2 % мас. в сочетании с 1000 ppm хлорпарафинов и совместное введение в летнее ДТ 20 % об. эфиров из отработанного масла и сополимерной присадки улучшает эффективность действия присадки. В первом случае наблюдается значительное снижение Тп ДТ с -5 °С до -24 °С, во втором случае – снижение ПТФ на 16 °С, в то время как депрессорный эффект одной присадки составляет 14 °С.

Авторы исследования [84] используют карбамидную депарафинизации и азотсодержащую ДП для синергетического улучшения низкотемпературных свойств ДТ. Установлено, что предварительное снижение содержания н-парафинов повышает эффективность присадки. Так, введение присадки в депарафинизированное ДТ с остаточным содержанием н-парафинов 29,77 % мас. обеспечивает дополнительное снижение Тз и ПТФ на 25 и 23 °С соответственно.

Таким образом, эффективность действия ДП для ДТ может быть повышена различными способами. К основным направлениям относятся модификация состава самой присадки, применение со-присадок и диспергирующих компонентов, оптимизация концентрации и температуры ввода присадки, использование нанокомпозитных систем, предварительная подготовка топлива, а также подбор присадки с учетом фракционного и углеводородного состава конкретного ДТ.

Вместе с тем анализ литературных данных показывает, что одним из наиболее эффективных и научно обоснованных способов повышения эффективности действия ДП

является изменение состава ДТ путем регулирования содержания различных групп углеводородов. Это связано с тем, что именно углеводородная составляющая топлива определяет характер кристаллизации н-парафинов, форму и размеры образующихся кристаллов, склонность системы к агрегации н-парафиновой фазы, а также взаимодействие молекул присадки с кристаллизующимися н-парафиновыми компонентами.

Особое значение имеют содержание и распределение н-парафинов по длине углеродной цепи, соотношение легких и тяжелых фракций, содержание ароматических углеводородов, а также наличие индивидуальных компонентов, способных усиливать или, напротив, подавлять депрессорный эффект. В связи с этим изменение состава топлива следует рассматривать не только как самостоятельный способ улучшения низкотемпературных свойств, но и как эффективный инструмент повышения восприимчивости ДТ к действию ДП.

2.3 Повышение эффективности действия депрессорных присадок путем введения природных депрессоров

Помимо ДП полимерной природы существуют органические (неполимерные) вещества, которые могут выполнять роль депрессоров. К таким веществам относятся алкилароматические соединения, смолисто-асфальтеновые вещества, сложные эфиры и азотсодержащие соединения [85]. Также все больше исследований говорит о возможности высокомолекулярных компонентов нефти (нефтяных смол) проявлять себя как депрессоры.

Так, в исследовании [86] установлено, что нефтяные смолы наряду с асфальтенами способны изменять морфологию кристаллов н-парафина с пластинчатой на мелкодисперсную сферическую, увеличивая количество центров кристаллизации (Рисунок 2.1).

В ряде работ исследуется состав и структура нефтяных смол как фактора, определяющего низкотемпературные свойства нефти или нефтепродукта. Показано, что смолы, содержащиеся в нефти, оказывают влияние на Тз, вязкость и склонность к образованию осадков.

В статье [87] изучены состав и структура бензольных (БС) и спирт-бензольных смол (СБС) из нефти различного происхождения и их тесная связь с физико-химическими свойствами нефти, включая Тз. Установлено, что смолы аквагенной природы имеют меньшую долю ароматических углеводородов в составе, чем террагенные нефтяные смолы, что отражает разницу низкотемпературных свойств. Таким образом, структурные

особенности нефтяных смол могут служить для прогнозирования поведения нефти, как и нефтепродуктов при охлаждении.

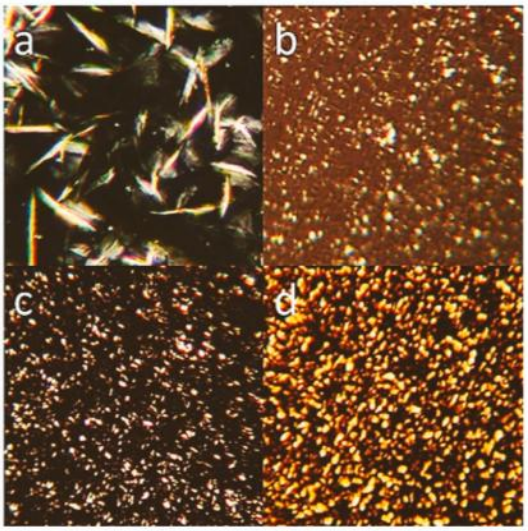


Рисунок 2.1 – Изменение структуры кристаллов н-парафина воздействием нефтяных смол [86]

Авторами исследования [88] определено влияние содержания смол и асфальтенов в образцах нефти. Выявлено, что при низких температурах образование кристаллической структуры в нефти определяется не только содержанием н-парафинов, но и нефтяных смол. В нефти с высоким содержанием смол и асфальтенов наблюдается рост вязкости при 10 ℃ и стабильность системы снижается. Поэтому эффективность смол как депрессорного компонента зависит от их соотношения с асфальтенами. В дополнение, автор работы [89] подчеркивает, что смолы стабилизируют асфальтеновые соединения, но при высоких концентрациях сами могут повышать вязкость нефти. Это подтверждает, что смолы являются природными депрессорами, но их действие немонотонно и сильно зависит от состава нефти/нефтепродукта.

В работе [90] на модельных нефтяных системах с фиксированным содержанием асфальтенов показано, что введение нефтяных смол предотвращает резкий рост вязкости при охлаждении. Соответственно, смолы играют роль природных стабилизаторов в нефти, улучшающие низкотемпературные свойства за счет предотвращения роста асфальтеновых ассоциатов. В свою очередь, исследование [91] показывает, что с увеличением отношения смолы/парафины снижается количество образующегося парафинового осадка. Таким образом, нефтяные смолы проявляют свойства ПАВ, препятствуя кристаллизации н-парафиновых углеводородов и снижая осадкообразование.

Авторы исследования [92] целенаправленно добавляли нефтяные смолы для подтверждения их депрессорного и ингибирующего эффекта. Работа заключается

в добавлении 0,3 % мас. БС и СБС в раствор нефтяного парафина. Природные нефтяные смолы снижают количество осадка кристаллов парафина, причем БС показывают лучший результат. В исследовании установлено, что БС активнее встраиваются в осадок благодаря более длинным и разветвленным алифатическим заместителям.

В статье [93] для улучшения низкотемпературных свойств нефти использована комплексная присадка на основе полиалкилакрилата (ПАА) и модифицированных нефтеполимерных смол, которые по природе близки к природным нефтяным смолам. Установлено, что ПАА в композиции со смолами эффективнее улучшает Тз нефти, чем отдельно. Это явление объясняется низким поверхностным натяжением модифицированных нефтяных смол, что облегчает взаимодействие с н-парафинами. Также, данное исследование подтверждает синергетическое взаимодействие полимерной присадки с нефтяными смолами.

Авторами исследования [94] обнаружено, что БС содержат парафиноподобные компоненты и проявляют гистерезис фазового перехода, в отличии от СБС. Выдвинуто предположение о том, что наличие таких структур в БС может усиливать их сокристаллизацию с н-парафинами, чем также можно объяснить результаты исследования [92].

В работе [95] проведен обзор трех типов депрессоров Тз (полимеры, нанокомпозиты и природные органические соединения). Установлено, что ни один тип не является универсальным из-за различий состава нефти. Однако, природные соединения рассматриваются как перспективная альтернатива синтетическим ДП.

Работа [96] представляет исследование влияния добавления СБС на эффективность действия депрессора. В качестве объектов исследования использовались образец прямогонного ДТ, и его смеси с ДП и СБС. ДП добавлялась в количестве, рекомендованном производителем, а смолы добавлялись в концентрациях 0,025 и 0,050 % мас. В результате определения низкотемпературных свойств полученных смесей было установлено, что добавление нефтяных смол в малых количествах способно улучшить эффективность действия депрессора в отношении ПТФ (Δ ПТФ = 6 °С) и Тз (ΔТз = 3 °С). Авторы находят объяснение данному явлению в механизме депрессорного эффекта нефтяных смол: молекулы добавленных нефтяных смол нарушают пространственную кристаллическую структуру нормальных парафиновых углеводородов, снижая их агрегативную устойчивость и увеличивая дисперсность системы. В результате чего улучшается эффективность взаимодействия депрессора с молекулами н-парафинов.

Как можно заметить, существует большое количество работ, которые подтверждают, что нефтяные смолы работают как природные депрессоры и ингибиторы

парафиноотложений: снижают Тз, уменьшают вязкость и массу парафинового осадка, изменяют структуру кристаллов н-парафина. На основании рассмотренных работ можно сделать вывод, что нефтяные смолы потенциально могут использоваться как самостоятельные депрессорные компоненты, то есть в качестве альтернативы синтетическим присадкам. Однако работ по влиянию нефтяных смол на низкотемпературные свойства ДТ практически нет. Особый интерес представляет совместное применение нефтяных смол с ДП.

2.3 Постановка задачи исследования

Исходя из проведенного литературного обзора можно заключить, что в настоящее время используется большое количество депрессорных присадок, которые различаются химической природой, строением полимерной цепи, наличием полярных и неполярных фрагментов и т.д. К числу наиболее распространенных ДП относятся сополимеры этилена с винилацетатом, что обусловлено их способностью эффективно улучшать низкотемпературные свойства ДТ.

Большое количество исследований говорит о том, что эффективность действия ДП определяется не только химической природой самой присадки, но и составом ДТ. Один и тот же депрессор может проявлять различную эффективность в топливах, отличающихся фракционным составом, содержанием н-парафинов, распределением н-парафинов по длине цепи, количеством ароматических и нафтеновых углеводородов, а также соотношением легких и тяжелых компонентов. Следовательно, эффективность действия ДП нельзя рассматривать, не учитывая состав топливной среды. В связи с этим механизм действия депрессорных присадок целесообразно рассматривать не как изолированный механизм влияния присадки на н-парафиновые кристаллы, а как механизм взаимодействия присадки с конкретной углеводородной матрицей ДТ.

Несмотря на значительное количество исследований, посвященных ДП для ДТ, вопрос о механизме их взаимодействия с топливами различного состава остается не уточненным. В связи с этим целью работы является установление закономерностей влияния углеводородного состава ДТ на эффективность действия ДП и уточнение механизма их взаимодействия с углеводородами, входящими в состав топлива.

3 Объект и методы исследования

3.1 Объект исследования

В качестве объекта исследования в работе были использованы 10 образцов прямогонного и товарного ДТ, 6 ДП, 4 образца гетероатомных соединений, 2 ароматических углеводорода, 4 индивидуальных н-парафиновых углеводородов, 3 фракции н-парафиновых углеводородов различного происхождения, 4 вида нефтяных смол различного происхождения.

3.1.1 Композиции дизельного топлива

В качестве объекта исследования использованы 1 образец прямогонного ДТ, полученный разгонкой нефти на различных месторождениях Западной Сибири и 5 образцов товарного ДТ различного состава. Для обозначения образцов ДТ введена маркировка – ЯМ-3, ЯМ-5, ЯМ-7, ЯМ-8, ЯМ-9, ЯМ-10.

Кроме того, для проведения исследования были использованы 4 коммерческих ДП в концентрациях, согласно рекомендациям производителя. Концентрация присадок и их состав представлены в Таблице 3.1. Для обозначения ДП была введена маркировка – C1, D1, G1, R1.

Таблица 3.1 – Концентрация и состав ДП

ДП	Состав ДП	Концентрация ДП
C1	Углеводороды, C_{10}-C_{13}, парафины, ароматические соединения, нафталин [97]	1996 ppm
D1	Полимерный депрессор, функциональные диспергаторы, нафта [98]	6162 ppm
G1	Дистилляты нефти, присадки [99]	2593 ppm
R1	Дистилляты нефти, ароматические углеводороды, гликолевый эфир, кондиционер металла SMT2, функциональные добавки, составляющие ноу-хау компании [100]	999 ppm

Из перечисленных компонентов при нормальных условиях были приготовлены композиции смешением ДТ с ДП (ЯМ-3/ЯМ-7/ЯМ-8/ЯМ-9/ЯМ-10+C1/D1/G1/R1; ЯМ-5+ C1/D1/R1). После приготовления композиции выдерживались в течение 24 часов в темном месте.

3.1.2 Композиции дизельного топлива с добавлением гетероатомных соединений

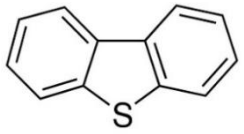
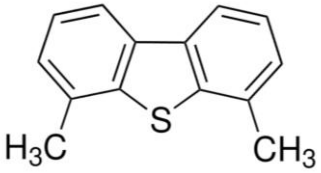
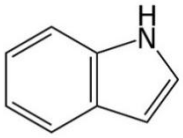
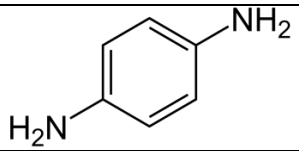
В качестве объекта исследования в работе использованы 2 образца товарного ДТ различного состава. Для обозначения образцов ДТ введена маркировка – ЯМ-5, ЯМ-6.

Также были использованы 3 коммерческих ДП (L2, R1, D1) в концентрациях, согласно рекомендациям производителя. Информация о присадках R1 и D1, была ранее представлена в Таблице 3.1. Концентрация присадки L2 составила 4975 ppm согласно рекомендациям производителя [101]. В состав присадки входят:

уайт-спирит > 30 %, пакет депрессорно-диспрегирующих присадок 5-15 %, смазывающие компоненты < 5 %.

Кроме того, для проведения исследования были использованы 4 различных гетероатомных соединения. Названия соединений, их химические и структурные формулы представлены в Таблице 3.2. Для обозначения гетероатомных соединений была введена маркировка – ДБТ, ДМДБТ, И, ПФД.

Таблица 3.2 – Используемые гетероатомные соединения

Гетероатомное соединение	Химическая формула	Структурная формула	Температура плавления, ℃
Дибензотиофен (ДБТ)	$C_{12}H_8S$		99
4,6-диметилдибензотиофен (ДМДБТ)	$C_{14}H_{12}S$		153-157
Индол (И)	C_8H_7N		52,5
Пара-фенилендиамин (ПФД)	$C_6H_8N_2$		146

В ходе выполнения исследования были приготовлены композиции образцов:

- композиция ДТ и ДП (ЯМ-5/ЯМ-6+D1/R1/L2);
- композиции ДТ и дибензотиофена с добавлением ДП (ВИУ-1/ ВИУ-4+ДБТ+D1/R1/L2);
- композиции ДТ и 4,6-диметилдибензотиофена с добавлением ДП (ЯМ-5/ЯМ-6+ДМДБТ+D1/R1/L2);
- композиции ДТ и индола с добавлением ДП (ЯМ-5/ЯМ-6+И+D1/R1/L2);
- композиции ДТ и пара-фенилендиамина с добавлением ДП (ЯМ-5/ ЯМ-6+ПФД+D1/R1/L2).

Сероорганические соединения были введены в количестве 25 ppm с расчетом, чтобы содержание общей серы в композиции составляло не более 2000 мг/кг (2000 ppm) и соответствовало требованиям стандарта [11]. Азоторганические соединения были введены в количестве 12,5 ppm.

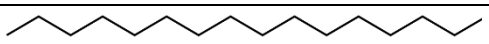
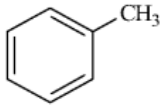
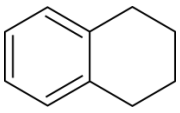
3.1.3 Композиции дизельного топлива с добавлением н-парафинов и ароматических углеводородов

В качестве объекта исследования в работе использованы 2 образца прямогонного ДТ, полученные разгонкой нефти на различных месторождениях Западной Сибири и 1 образец товарного ДТ. Для обозначения образцов ДТ введена маркировка – ВИУ-1, ВИУ-4, ЯМ-11.

Также были использованы 2 коммерческих ДП (J, D1) в концентрациях, согласно рекомендациям производителя. Информация о присадке D1, была ранее представлена в Таблице 3.1. Концентрация присадки J составила 5964 ppm согласно рекомендациям производителя [102]. В состав присадки входят углеводородные растворители, моющие средства, добавки.

Кроме того, для проведения исследования были использованы: различные индивидуальные н-парафиновые углеводороды (ИНПУ) и ароматические углеводороды. Были использованы 4 различных ИНПУ и 2 ароматических соединения. Названия соединений, их химические и структурные формулы представлены в Таблице 3.3. Для обозначения ИНПУ была введена маркировка – Ц, ГД, ГЗ, Д, Т, ТЛ.

Таблица 3.3 – Используемые индивидуальные н-парафиновые и ароматические углеводороды

Углеводород	Химическая формула	Структурная формула
Н-гексадекан (цетан) (Ц)	$C_{16}H_{34}$	
Гептадекан (ГД)	$C_{17}H_{36}$	
Генейкозан (ГЗ)	$C_{21}H_{44}$	
Докозан (Д)	$C_{22}H_{46}$	
Метилбензол (толуол) (Т) – амоноциклический ароматический углеводород	$C_6H_5\text{-}CH_3$	
1,2,3,4-тетрагидронафталин (тетралин) (ТЛ) – бициклический моноароматический углеводород	$C_{10}H_{12}$	

В ходе выполнения исследования были приготовлены композиции образцов:

- композиция ДТ и ДП (ВИУ-1/ВИУ-4+J; ЯМ-11+D1);
- композиции ДТ и цетана с добавлением ДП (ВИУ-1/ВИУ-4+Ц+J; ЯМ-11+Ц+D1);
- композиции ДТ и гептадекана с добавлением ДП (ВИУ-1/ВИУ-4+Г+J; ЯМ-11+Г+D1);
- композиции ДТ и генейкозана с добавлением ДП (ВИУ-1/ВИУ-4+ГЗ+J; ЯМ-11+ГЗ+D1);
- композиции ДТ и докозана с добавлением ДП (ВИУ-1/ВИУ-4+Д+J; ЯМ-11+Д+D1);
- композиции ДТ, толуола и ДП (ВИУ-1/ВИУ-4+Т+J);
- композиции ДТ, тетралина и ДП (ВИУ-1/ВИУ-4+ТЛ+J).

Концентрация вводимых соединений составляла 1, 3, 5 и 10 % об. Рецептуры композиций представлены в Таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Рецептуры композиций с индивидуальными н-парафиновыми и ароматическими углеводородами

Композиция	Содержание ДТ, мл	Содержание ИНПУ, мл	Концентрация ИНПУ, % об.
ДТ+1 % ИНПУ/ароматические углеводороды	99,0	1,0	1
ДТ+3 % ИНПУ/ароматические углеводороды	97,0	3,0	3
ДТ+5 % ИНПУ/ароматические углеводороды	95,0	5,0	5
ДТ+10 % ИНПУ/ароматические углеводороды	90,0	10,0	10

3.1.4 Композиции дизельного топлива с добавлением н-парафиновых фракций

В качестве объекта исследования в работе использован 1 образец товарного ДТ. Для обозначения образца ДТ введена маркировка – ЯМ-9.

Также была использована 1 коммерческая ДП G1 в концентрации, согласно рекомендациям производителя (Таблица 3.1).

Кроме того, для проведения исследования были использованы 3 различные н-парафиновые фракции, выделенные из нефти, высокопарафинистой фракции нефти и мазута. Для обозначения н-парафиновых фракций была введена маркировка – ПУ В, ПУ Н, ПУ М соответственно.

В ходе выполнения исследования были приготовлены композиции образцов:

- композиция ДТ и ДП (ЯМ-9+G1);
- композиции ДТ с н-парафиновыми фракциями (ЯМ-9+ПУ В/ПУ Н/ПУ М)
- композиции ДТ с н-парафиновыми фракциями и ДП (ЯМ-9+ ПУ В/ПУ Н/ПУ М +G1)

Н-парафиновые фракции были введены в композиции в концентрациях: 0,0025; 0,0050; 0,0100 и 0,0200 % мас.

3.1.5 Композиции дизельного топлива с добавлением нефтяных смол

В качестве объекта исследования в работе использованы 1 образец товарного ДТ. Для обозначения образца ДТ введена маркировка – ЯМ-8.

Также была использована 1 коммерческая ДП D1 в концентрации, согласно рекомендациям производителя (Таблица 3.1).

Кроме того, для проведения исследования были использованы 4 образца нефтяных смол. Нефтяные смолы представлены бензольными и спирт-бензольными смолами, выделенными из нефти и мазута. Для обозначения смол была введена маркировка – БСН, СБСН, БСМ, СБСМ соответственно.

В ходе выполнения исследования были приготовлены композиции образцов:

- композиция ДТ и ДП (ЯМ8+D1);
- композиции ДТ с нефтяными смолами (ЯМ-8+БСН/СБСН/БСМ/СБСМ)
- композиции ДТ с нефтяными смолами и ДП (ЯМ-8+БСН/СБСН/БСМ/СБСМ+D1)

Нефтяные смолы были введены в композиции в концентрациях: 0,0025; 0,0050; 0,0100; 0,0250 и 0,0500 % мас.

3.2 Методики выделения н-парафиновых фракций и нефтяных смол

Н-парафиновые фракции и нефтяные смолы были выделены последовательно согласно методикам, представленным в [103, 104]. Сущность данных методик заключается в последовательном отделении асфальтенов; высокомолекулярных масел и полициклических ароматических углеводородов; н-парафинов; бензольных смол и спирт-бензольных смол с помощью адсорбции, последовательного элюирования и других дополнительных процессов. Последовательные этапы методики представлены ниже:

1) Подготовка

Подготовка растворителей:

Готовят элюаты: смешивают петролейный эфир и бензол в соотношении 4:1, смешивают бензол и спирт в соотношении 1:1.

Готовят промывочный раствор: смешивают ацетон и толуол в соотношении 35:65.

Подготовка оборудования:

Силикагель прокаливают в муфельной печи при температуре 180 °С в течение 6 часов с целью удаления адсорбированной влаги и примесей.

Адсорбционную колонку (Рисунок 3.1) плотно заполняют 150 г силикагеля марки АСКГ с размером зерен от 0,2 до 0,5 мм.

Собирают конструкцию для перегонки (Рисунок 3.2).

Охладительную баню БФ для вымораживания парафинов заполняют охлажденным до -20 °С спиртом, устанавливают внутрь бани воронки с фильтрами Шотта и размещают под баней колбы Бунзена и подключают к ним насос (Рисунок 3.3).

Подготовка образца:

Для проведения испытания берут навеску 5 г нефтепродукта на одну адсорбционную колонку.

Данную навеска смешивают с петролейным эфиром в соотношении 1:40 по массе и оставляют в темном месте для осаждения асфальтенов на 24 часа. После чего смесь фильтруют через бумажный фильтр для удаления асфальтенов. Фильтрование проводят до тех пор, пока смесь не станет прозрачной.

2) Экстракция н-парафинов

Адсорбционную колонку, заполненную силикагелем, проливают петролейным эфиром до его полного впитывания. Полученный фильтрат садят на колонку до полного впитывания. Далее осуществляют процесс последовательного элюирования смесью ранее подготовленного петролейного эфира с бензолом. С выходом из колонки данная смесь растворителей забирает с собой высокомолекулярные масла, полициклические ароматические соединения и н-парафиновые углеводороды.

3) Концентрирование элюата

Полученный элюат с н-парафинами подвергают простой перегонке для отделения смеси растворителей с помощью заранее подготовленной конструкции для перегонки.

4) Вымораживание н-парафинов

Элюат после перегонки вместе с промывочным раствором порциями добавляют на фильтры. В результате охлаждения, н-парафины застывают и остаются на фильтре, а полициклические ароматические углеводороды и высокомолекулярные масла вместе с промывочным раствором проходят через фильтр. Промывочный раствор приливают до того момента, пока из фильтров не будет выходить прозрачная жидкость.

Затем из бани удаляется охлажденный спирт и проводится постепенный нагрев бани водой, для плавления полученной на фильтре белой массы н-парафиновых фракций.

Н-парафиновые фракции стекают с фильтра в колбу Бунзена, а остаток н-парафиновых фракций на фильтре смывается толуолом.

В заключение полученная масса н-парафиновых фракций высушивается в вытяжном шкафу для удаления остатков растворителя.

5) Экстракция смол

Адсорбционную колонку далее проливают смесью ранее подготовленного бензола со спиртом и бензола. С выходом из колонки данные растворители забирают с собой бензольные и спирт-бензольные смолы соответственно.

6) Концентрирование смол

Полученные элюаты подвергают простой перегонке для отделения смеси растворителей с помощью заранее подготовленной конструкции для перегонки. Полученные объемы смол высушиваются в вытяжном шкафу для удаления остатков растворителей.

Схематично основные этапы методики представлены на Рисунке 3.4.

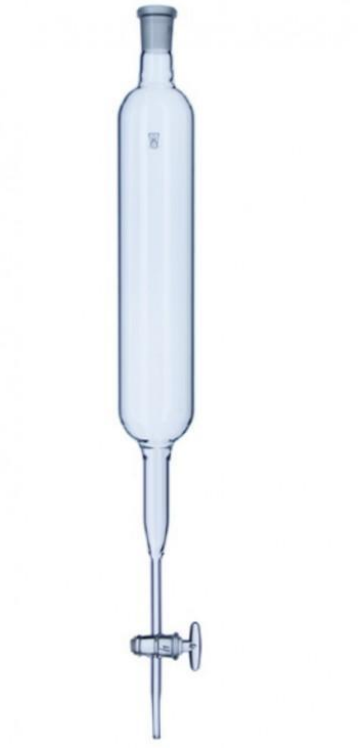


Рисунок 3.1 – Адсорбционная колонка [105]

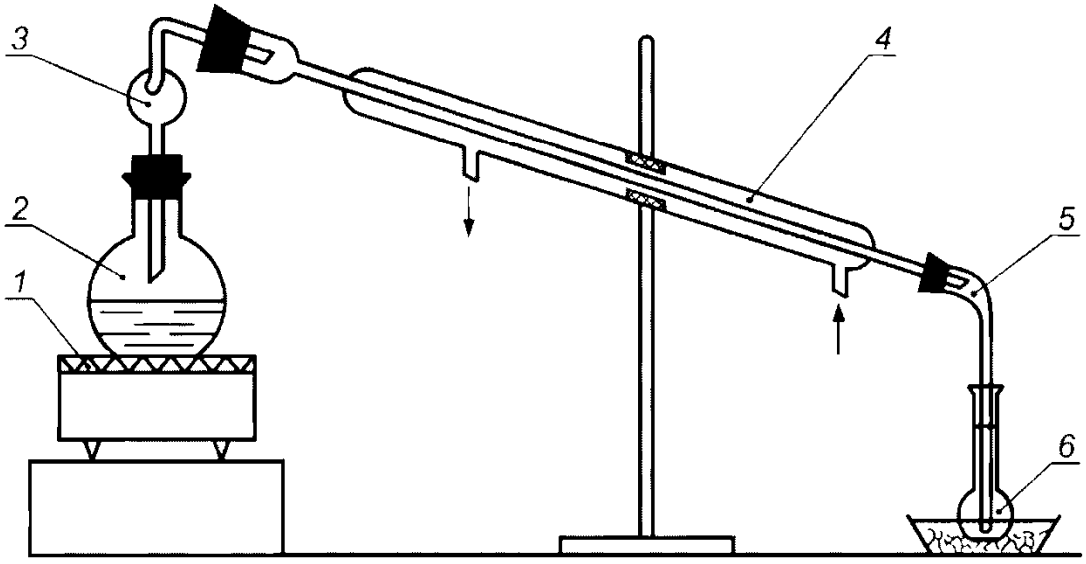


Рисунок 3.2 – Дистилляционная установка:
1 – колбонагреватель; 2 – круглодонная колба; 3 – каплеуловитель;
4 – холодильник; 5 – стеклянная трубка; 6 – приемная колба [106]



Рисунок 3.3 – Баня для вымораживания н-парафинов [107]

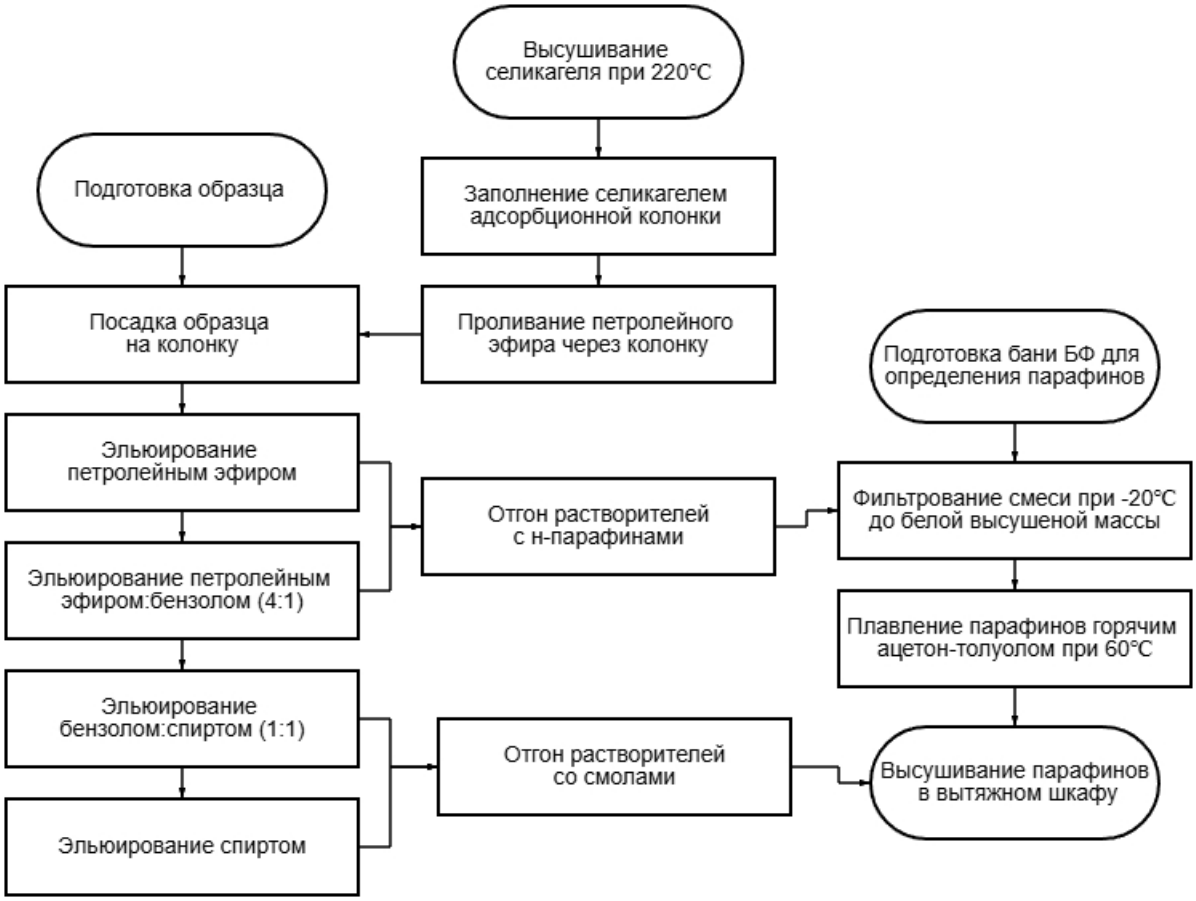


Рисунок 3.4 – Основные этапы методики выделения н-парафинов и нефтяных смол

3.3 Методика приготовления топливных композиций

3.3.1 Приготовление композиций с добавлением н-парафиновых и ароматических углеводородов

Приготовление композиций осуществлялось с помощью водяной бани (Рисунок 3.5) по следующей методике:

1. В мерный цилиндр отбирался образец исследуемого ДТ объемом 100 мл.
2. Далее индивидуальные н-парафины были нагреты выше температур плавления и доведены до жидкого состояния на водяной бане.
3. Затем с помощью стеклянной пипетки в образец вводились жидкие ИНПУ. Однородность смесей достигалась путем механического перемешивания до визуального растворения добавки.
4. После приготовления, смеси оставляли на 24 часа в темном месте.



Рисунок 3.5 – Водяная баня [108]

3.3.2 Приготовление композиций с добавлением гетероатомных соединений

Приготовление композиций осуществлялось с помощью аналитических весов (Рисунок 3.6) по следующей методике:

1. В мерную колбу отбирался образец исследуемого ДТ весом 100 г.
2. Далее, на аналитических весах в образец вводилась заданная навеска гетероатомных соединений. Однородность смеси достигалась путем механического перемешивания до визуального растворения добавки.
3. После приготовления, смесь оставляли на 24 часа в темном месте.



Рисунок 3.6 – Весы аналитические [109]

3.3.3 Приготовление композиций с добавлением н-парафиновых фракций

Приготовление композиций осуществлялось с помощью шейкера лабораторного (Рисунок 3.7) по следующей методике:

1. В мерную колбу отбирался образец исследуемого ДТ массой 100 г.
2. Далее, на аналитических весах в образец вводилась заданная навеска н-парафиновых фракций. Однородность смеси достигалась путем механического перемешивания до визуального растворения добавки.
3. После приготовления, смесь оставляли на 24 часа в темном месте.



Рисунок 3.7 – Шейкер лабораторный [110]

3.3.4 Приготовление композиций с добавлением нефтяных смол

Приготовление композиций осуществлялось с помощью термостата жидкостного (Рисунок 3.8) по следующей методике:

1. В мерную колбу отбирался образец исследуемого ДТ весом 100 г.
2. Колбу закрывали пробкой с термометром таким образом, чтобы термометр был погружен в ДТ и, при этом, не касался дна и стенок колбы.
3. Далее образец подвергался термостатированию при 80 ℃ в течение 30 минут для стабилизации системы.
4. После чего, на аналитических весах в нагретый образец вводилась заданная навеска нефтяных смол. Однородность смеси достигалась путем механического перемешивания до визуального растворения добавки.
5. Для обеспечения полного диспергирования смол полученная смесь возвращалась в термостат, повторно доводилась до температуры 80 ℃ и выдерживалась в изотермических условиях в течение еще 30 минут.
6. После приготовления, смесь оставляли на 24 часа в темном месте.

Данная последовательность действий обеспечивает получение стабильных композиций для дальнейших исследований.



Рисунок 3.8 – Термостат жидкостный [111]

3.4 Методики определения состава и свойств объектов исследования

3.4.1 Методики определения состава объектов исследования

Индивидуальный углеводородный состав исследуемых образцов был определен с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии на специализированном аппаратно-программном комплексе «Хроматэк Кристалл 5000.2» с колонкой HP-1-MS (30 м; 0,25 мм; 0,25 мкм) (Рисунок 3.9).

Сущность метода: исследуемый образец вводится в испаритель, где переводится в газовую фазу. Далее под давлением в потоке инертного газа-носителя проба поступает в хроматографическую колонку, в которой происходит разделение смеси на индивидуальные компоненты. Далее компоненты направляются в масс-спектрометр для анализа, где в масс-спектрометрическом блоке молекулы ионизируются, что позволяет детектору фиксировать хроматографические пики и формировать хроматограмму. После чего программное обеспечение сопоставляет зарегистрированные пики с эталонными значениями, что позволяет точно определить качественный и количественный состав образца. Параллельно регистрируется масс-спектр, который предоставляет информацию о молекулярной структуре компонентов [112].



Рисунок 3.9 – Хроматограф Хроматэк-Кристалл 5000: [113]

хроматограф, интерфейсная часть, масс-спектрометрический анализатор и компьютерная система обработки данных

Фракционный состав исследуемых образцов был определен в соответствии с методикой, представленной в [114] согласно методу А с помощью аппарата АРНС-ЛАБ (Рисунок 3.10). Сущность метода заключается в перегонке 100 мл пробы в стандартных условиях, соответствующих природе продукта, и проведении постоянных наблюдений за показаниями термометра и объемами конденсата.

Проба испытуемого образца помещается в перегонную колбу, которую помещают в аппарат. Далее происходит равномерный нагрев колбы, ее охлаждение и конденсация паров. В момент падения первой капли дистиллята в приемный цилиндр отмечается температура начала кипения и далее проводится постоянное наблюдение за показаниями термометра и объемами конденсата. Показания термометра фиксируются каждые 10 % об. отгона конденсата в приемнике. Процесс прекращается при появлении первых признаков разложения или испарения всей жидкости со дна колбы.



Рисунок 3.10 – Аппарат для разгонки нефти и нефтепродуктов АРНС-Э [115]

Содержание серы было определено в соответствии с методикой, представленной в [116] с помощью анализатора рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного «СПЕКТРОСКАН S» (Рисунок 3.11).

Сущность метода заключается в отбирании исследуемого образца в кювету (Рисунок 3.12) и помещении в аппарат под пучок излучения, испускаемого рентгеновской трубкой. Далее происходит измерение результирующего возбужденного характеристического рентгеновского излечения и сравнение полученного сигнала счетчика импульсов с сигналами, полученными при испытании заранее подготовленных калибровочных образцов. Результаты измерения передаются на экран прибора.



Рисунок 3.11 – Анализатор рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный «СПЕКТРОСКАН S» [117]



Рисунок 3.12 – Кювета для «СПЕКТРОСКАН S» [118]

3.4.2 Методики определения свойств объектов исследования

Низкотемпературные свойства

Тп и Тз были определены *с*огласно методикам, представленным в [119] и [120] с помощью жидкостного низкотемпературного термостата КРИО-Т-05-01 (Рисунок 3.13).

Исследуемый образец отбирается в пробирку с двойными стенками (Рисунок 3.14) и помещается в постепенно охлаждающийся криостат. За 5 ℃ до ожидаемой Тп исследуемый образец вынимается из термостата и визуально сравнивается с эталонным образцом. Если изменений не наблюдается, пробирка вновь помещается в термостат

и следующие наблюдения проводятся через 1 ℃. Тп отмечается, когда топливо начинает мутнеть и отличаться от эталона.

Для установления Тз испытуемый образец продолжает постепенно охлаждаться. В момент, когда мениск образца не смещается при наклоне пробирки на 45 ° в течение 1 минуты, отмечается Тз.



Рисунок 3.13 – Криостат жидкостный температурный КРИО-Т-05-01 [121]



Рисунок 3.14 – Пробирка с двойными стенками [122]

ПТФ была определена согласно методике, представленной в [123] с помощью термостата жидкостного низкотемпературного КРИО-Т-05-01 (Рисунок 3.13) и установки определения ПТФ на холодном фильтре (Рисунок 3.15).

Исследуемый образец помещается в заранее собранную ячейку (Рисунок 3.16) и помещается в криостат. При постепенном охлаждении под регулируемым вакуумом с периодичностью в 1 °С происходит автоматический набор образца в стеклянную пипетку через стандартизованный проволочный сетчатый фильтр. ПТФ отмечается в случае, если исследуемый образец в течение 60 с не успел заполнить пипетку или перестал полностью стекать обратно в испытательный сосуд перед последующим охлаждением.



Рисунок 3.15 – Установка для определения ПТФ [124]



Рисунок 3.16 – Ячейка для определения ПТФ [125]

Молекулярная масса была определена по методике, представленной в [126] методом криоскопии с использованием бензола в качестве растворителя. Исследование проведено на установке для криоскопического определения молекулярной массы Termex КРИОН-1 (Рисунок 3.17).

Растворитель и растворы исследуемого образца в различных концентрациях (от 0,2 до 1 % мас.) помещаются в аппарат и охлаждаются. После определения температур застывания определяется разница температур кристаллизации чистого растворителя и проб, растворенных в растворителе. Данная разница температур используется для расчета молекулярной массы.



Рисунок 3.17 – Установка для криоскопического определения молекулярной массы Termex КРИОН-1 [127]

*Плотность и вязкость были определены с*огласно методикам, представленным в [128] и [129] с помощью вискозиметра Штабингера SVM3000 Anton Paar (Рисунок 3.18), производилось измерение плотности и вязкости образцов при температурах 15 °C и 20 °C соответственно.

Исследуемый образец набирается в одноразовый шприц и помещается во встроенную измерительную ячейку, состоящую из двух вращающихся цилиндров и осциллирующей U-образной трубки. Динамическая вязкость определяется исходя из равновесной скорости вращения внутреннего цилиндра. Плотность устанавливается по резонансной частоте колебаний U-образной трубки. Кинематическая вязкость определяется как частное от деления значения динамической вязкости на значение плотности образца.



Рисунок 3.18 – Вискозиметр Штабингера SVM3000 (Anton Paar) [130]

*Цетановый индекс был рассчитан с*огласно методике, представленной в [131] с помощью следующих уравнений:

$$\text{ЦИ} = 45{,}2 + 0{,}0892 \cdot T_{10N} + (0{,}131 + 0{,}901 \cdot B) \cdot T_{50N} + (0{,}0523 - 0{,}42 \cdot B) \cdot T_{90N} + \left[0{,}00049 \cdot \left({T_{10N}}^2 - {T_{90N}}^2\right)\right] 107B + 60B^2$$

$$\begin{gathered} T_{10N} = T_{10\%} - 215; \\ T_{50N} = T_{50\%} - 260; \\ T_{90N} = T_{90\%} - 310; \\ B = [exp\,(-0{,}0035 \cdot D_N)\,] - 1 \\ D_N = D - 850 \end{gathered} \qquad (3.1)$$

где ЦИ – цетановый индекс, пункты; $T_{10\%}$, $T_{50\%}$, $T_{90\%}$ – температура кипения 10 %, 5 0%, 90 %-ной (по объему) фракции, °С; D – плотность топлива при 15 °С, кг/м^3.

Полярность. Расчет дипольных моментов исследуемых углеводородов осуществлялся с использованием пакета квантово-химических программы «Gaussian», метод Хартри-Фока RHF, базис 3-21G.

Пакет состоит из программы «GaussView», позволяющей построить некоторый углеводород с учетом длин связей и валентных углов и программы «Gaussian 98W», позволяющей рассчитать свойства данного углеводорода, в том числе и дипольный момент.

Например, рассмотрим молекулу бутана. В программном пакете «GaussView», воспользовавшись панелью инструментов, самостоятельно необходимо построить данный углеводород. Активное окно программы представлено на Рисунке 3.19.

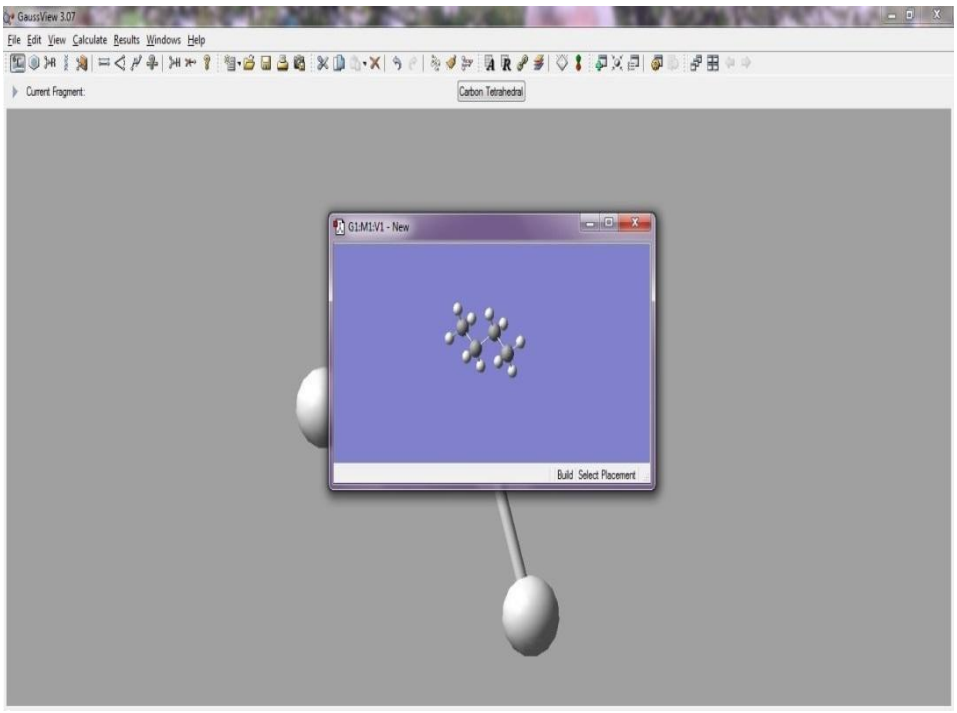


Рисунок 3.19 – Построение молекулы бутана с использованием программы «Gauss View»

Далее в программе «Caussian W98» проводится расчет свойств молекулы бутана. Активное окно программы представлено на Рисунке 3.20.

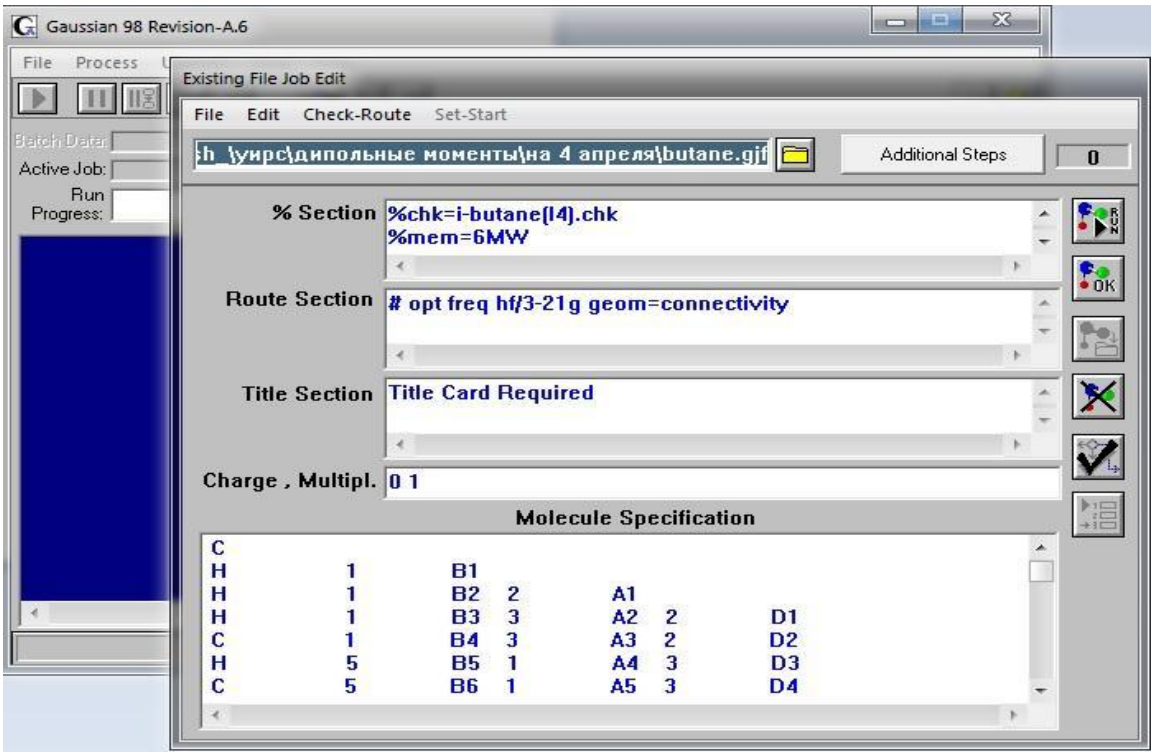


Рисунок 3.20 – Расчет дипольного момента молекулы бутана с использованием программы «Caussian 98W»

Аналогично были рассчитаны дипольные моменты для используемых углеводородов.

4 Закономерности влияния соединений, входящих в состав дизельных топлив на эффективность действия депрессорных присадок

4.1 Результаты определения состава и свойств образцов дизельного топлива

4.1.1 Результаты определения состава образцов дизельного топлива

Согласно методике, представленной в разделе 3.4.1, было определено содержание серы в образцах ДТ. Полученные результаты представлены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Содержание серы в образцах ДТ

Образец	Содержание серы, мг/кг
ВИУ-1	2865
ВИУ-4	5781
ЯМ-3	25
ЯМ-5	12
ЯМ-6	6
ЯМ-7	1259
ЯМ-8	24
ЯМ-9	24
ЯМ-10	25
ЯМ-11	0

Исходя из Таблицы 4.1 видно, что образцы ЯМ-3, ЯМ-5, ЯМ-6, ЯМ-8, ЯМ-9, ЯМ-10 И ЯМ-11 по содержанию в них серы, соответствуют всем маркам ДТ согласно [11]. Образцы ВИУ-1, ВИУ-4 и ЯМ-7, не соответствует требованиям, представленным в [11], следовательно, для использования данных образцов в качестве товарного ДТ требуется их предварительное обессеривание (гидроочистка).

Согласно методике, представленной в разделе 3.4.1, был определен фракционный состав образцов ДТ. Полученные результаты представлены в Таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Фракционный состав образцов ДТ

Образец	Температура, °С										
	Объем, мл										
	н.к.	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
ВИУ-1	149	170	182	196	217	**242**	264	293	322	348	–
ВИУ-4	145	190	208	227	244	**261**	278	295	309	329	–
ЯМ-3	75	195	219	241	254	**273**	285	292	310	315	
ЯМ-5	134	187	210	222	232	**245**	260	266	285	298	–
ЯМ-6	78	178	200	219	234	**249**	264	278	290	301	–
ЯМ-7	47	82	113	137	181	**214**	250	272	310	335	–
ЯМ-8	134	200	218	232	249	**261**	277	288	295	325	**335**
ЯМ-9	143	201	224	234	249	**266**	281	285	290	303	–
ЯМ-10	142	197	219	235	250	**263**	277	291	306	326	**338**
ЯМ-11	170	195	210	222	235	**250**	259	272	288	309	**314**

Исходя из Таблицы 4.2 видно, что образцы ВИУ-1, ЯМ-5, ЯМ-6, ЯМ-7, ЯМ-11 по значениям фракционного состава соответствуют всем маркам ДТ согласно [11]. Образцы ВИУ-4, ЯМ-3, ЯМ-8, ЯМ-9, ЯМ-10 ЯМ-6 соответствуют летней, межсезонной и зимней маркам.

Согласно методике, представленной в разделе 3.4.1, был определен групповой углеводородный состав образцов ДТ. Полученные результаты представлены в Таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Групповой углеводородный состав образцов ДТ

Класс углеводородов	Содержание, % мас.									
	ВИУ-1	ВИУ-4	ЯМ-3	ЯМ-5	ЯМ-6	ЯМ-7	ЯМ-8	ЯМ-9	ЯМ-10	ЯМ-11
Н-парафины (алканы)	32,25	29,56	36,62	27,72	30,67	21,34	33,12	39,75	32,47	24,87
Изо-парафины (изо-алканы)	16,01	16,51	12,47	14,29	16,34	9,58	23,85	20,83	25,30	26,37
Нафтены (циклоалканы)	7,50	6,3438	5,05	8,76	8,85	8,76	7,90	6,55	8,30	13,76
Непредельные углеводороды (алкены, алкины и алкадиены)	1,75	1,71	1,92	1,80	1,93	1,26	2,48	2,08	3,08	4,70
Моно-ароматические углеводороды (включая моно-арома-нафтены)	9,80	10,55	10,85	12,02	14,33	11,37	5,94	5,25	6,41	8,30
Кетоны	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00
Би-ароматические	0,72	0,93	0,42	0,29	0,34	0,17	2,33	2,38	2,29	0,00
Серосодержащие углеводороды	0,23	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Кислородсодержащие углеводороды (нитроксиды, кетоны, спирты)	0,31	0,34	1,32	2,15	1,96	6,82	6,25	6,32	6,65	7,10
Алкилгалогениды (трихлорметан)	0,36	0,52	2,61	2,29	1,91	5,24	0,00	0,00	0,00	0,00
Неидентифицированные	31,07	33,24	28,74	30,68	23,68	20,81	17,53	16,26	14,78	14,89

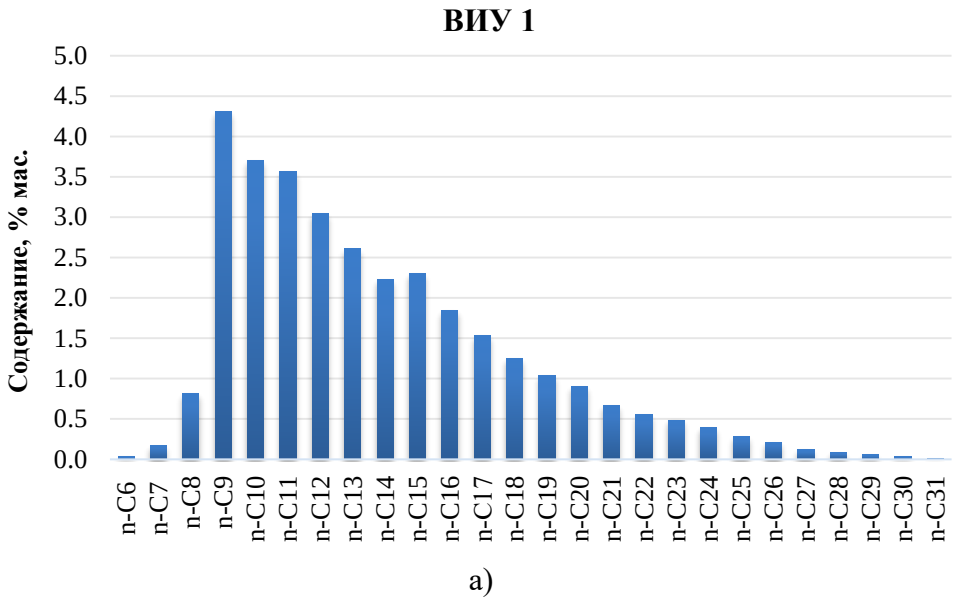
Исходя из Таблицы 4.3 видно, что наибольшим содержанием н-парафиновых УВ характеризуется образец ЯМ-9, а наименьшим ЯМ-7. Наибольшее количество ароматических УВ содержится в образце ЯМ-6, а наименьшее – ЯМ-9 (7,63 % мас.). В образцах ВИУ-1 и ВИУ-4 наблюдается небольшое количество серосодержащих УВ в то время, как в остальных образцах данное значение равно нулю.

Согласно методике, представленной в разделе 3.4.1, было определено молекулярно-массовое распределение н-парафинов в составе образцов ДТ. Полученные результаты представлены в Таблице 4.4 и на Рисунке 4.1.

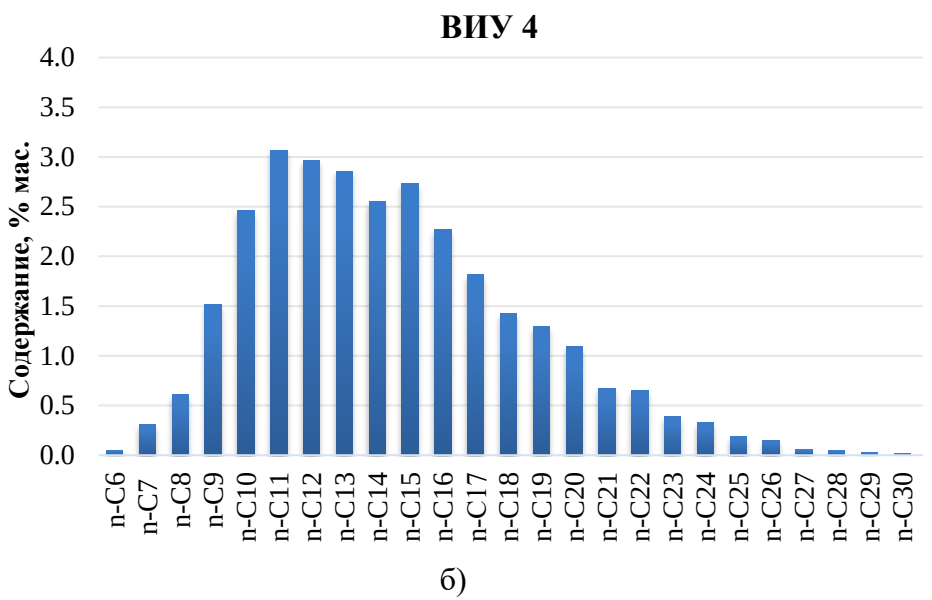
Исходя из Рисунка 4.1 видно, что все образцы исследуемого ДТ имеют различное молекулярно-массовое распределение н-парафиновых углеводородов. Так, в составе образца ВИУ-1 преобладают н-парафины C_9-C_{11}, в образце ВИУ-4 преобладают н-парафины C_{11}-C_{15}, в образце ЯМ-3 – C_{13}-C_{15}, в ЯМ-5 – C_{14}-C_{15}, в ЯМ-6 – C_{11}-C_{13}, в ЯМ-7 – C_7, в ЯМ-8 – C_{13}, в ЯМ-9 – C_{13}-C_{15}, в ЯМ-10 – C_{13}, в ЯМ-11 – C_{13}-C_{14}. Образцы ВИУ-1 и ВИУ-4 обладают самым широким спектром н-парафиновых углеводородов, а образец ЯМ-11 самым узким. Образец ЯМ-9 отличатся наибольшим содержанием тяжелых (C_{21+}) н-парафинов и наименьшим содержанием легких (C_{9-}) н-парафинов.

Таблица 4.4 – Молекулярно-массовое распределение н-парафинов в составе образцов ДТ

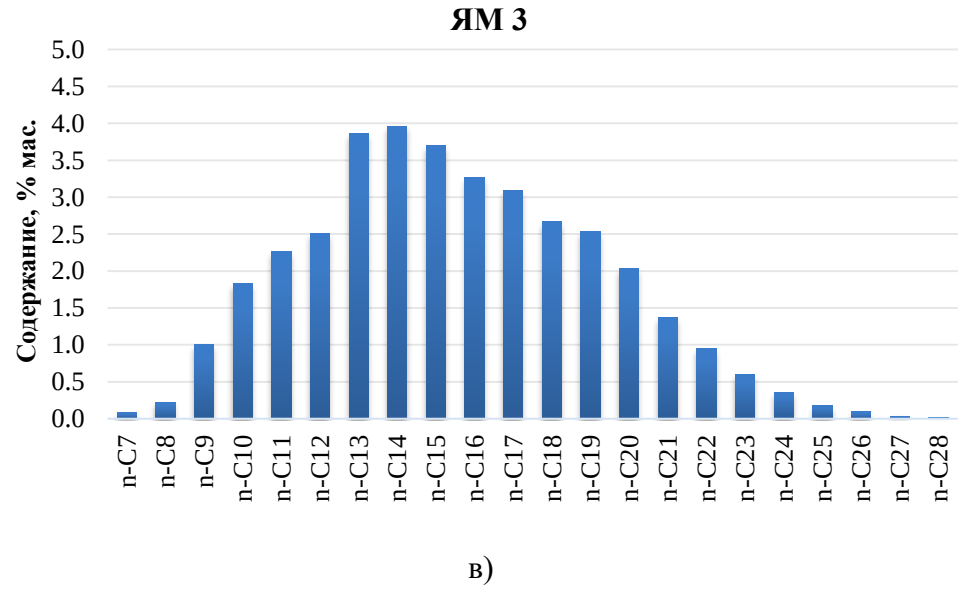
Количество атомов углерода	ВИУ-1	ВИУ-4	ЯМ-3	ЯМ-5	ЯМ-6	ЯМ-7	ЯМ-8	ЯМ-9	ЯМ-10	ЯМ-11
n-C4	–	–	–	–	–	–	0,0068	0,0185	0,0077	–
n-C5	–	–	–	–	–	–	0,0071	0,0081	0,0066	–
n-C6	0,0302	0,0515	–	–	–	–	–	–	–	–
n-C7	0,1714	0,3118	0,0835	0,1827	0,2627	2,7869	0,1694	0,0205	0,2144	0,0739
n-C8	0,8151	0,6091	0,2262	0,3892	0,6499	2,1712	0,3523	0,1083	0,3616	0,2442
n-C9	4,3076	1,5190	1,0059	1,3081	1,8376	1,9889	0,9758	0,7544	1,0717	1,0269
n-C10	3,6983	2,4626	1,8291	2,7608	3,5836	1,7944	2,3287	2,0972	2,4257	2,3110
n-C11	3,5651	3,0701	2,2645	3,4437	3,9521	1,8249	2,9538	3,0018	2,9248	2,7411
n-C12	3,0400	2,9632	2,5062	3,6223	3,9607	1,5166	3,5855	3,0828	3,5774	3,0524
n-C13	2,6139	2,8576	3,8556	4,1877	3,9563	1,4162	4,9863	4,3591	4,9080	3,5053
n-C14	2,2315	2,5492	3,9635	4,0801	3,2609	1,3081	4,0254	4,1588	4,0386	3,5632
n-C15	2,2988	2,7362	3,6934	3,0404	2,6265	1,0530	3,6014	4,1876	3,5509	2,6759
n-C16	1,8401	2,2667	3,2649	1,9925	1,9375	0,8785	2,7314	3,6842	2,6021	1,9962
n-C17	1,5357	1,8193	3,0862	1,1976	1,5589	0,7547	2,1988	3,2457	2,1187	1,4114
n-C18	1,2501	1,4278	2,6682	0,7616	1,1322	0,6542	1,6648	2,8391	1,5764	0,8102
n-C19	1,0419	1,2932	2,5362	0,3872	0,6460	0,5931	1,2486	2,4444	1,1184	0,5442
n-C20	0,9068	1,0956	2,0302	0,1921	0,5546	0,5252	0,9284	2,0165	0,8299	0,4894
n-C21	0,6645	0,6752	1,3744	0,0821	0,2971	0,4334	0,5431	1,4007	0,4820	0,2943
n-C22	0,5556	0,6523	0,9466	0,0452	0,2036	0,4106	0,3633	0,9962	0,3148	0,1304
n-C23	0,4868	0,3904	0,6043	0,0266	0,1328	0,3728	0,2354	0,6241	0,1943	–
n-C24	0,3942	0,3243	0,3582	0,0185	0,0662	0,3089	0,1334	0,3851	0,1045	–
n-C25	0,2846	0,1892	0,1817	–	0,0347	0,2357	0,0629	0,1969	0,0415	–
n-C26	0,2146	0,1469	0,0919	–	0,0135	0,1525	0,0184	0,0880	–	–
n-C27	0,1164	0,0624	0,0333	–	–	0,0871	–	0,0283	–	–
n-C28	0,0835	0,0427	0,0164	–	–	0,0431	–	0,0066	–	–
n-C29	0,0549	0,0302	–	–	–	0,0246	–	–	–	–
n-C30	0,0354	0,0135	–	–	–	0,0103	–	–	–	–
n-C31	0.0157	0,0080	–	–	–	–	–	–	–	–


ВИУ 1
Содержание, % мас.
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
n-C6 n-C7 n-C8 n-C9 n-C10 n-C11 n-C12 n-C13 n-C14 n-C15 n-C16 n-C17 n-C18 n-C19 n-C20 n-C21 n-C22 n-C23 n-C24 n-C25 n-C26 n-C27 n-C28 n-C29 n-C30 n-C31

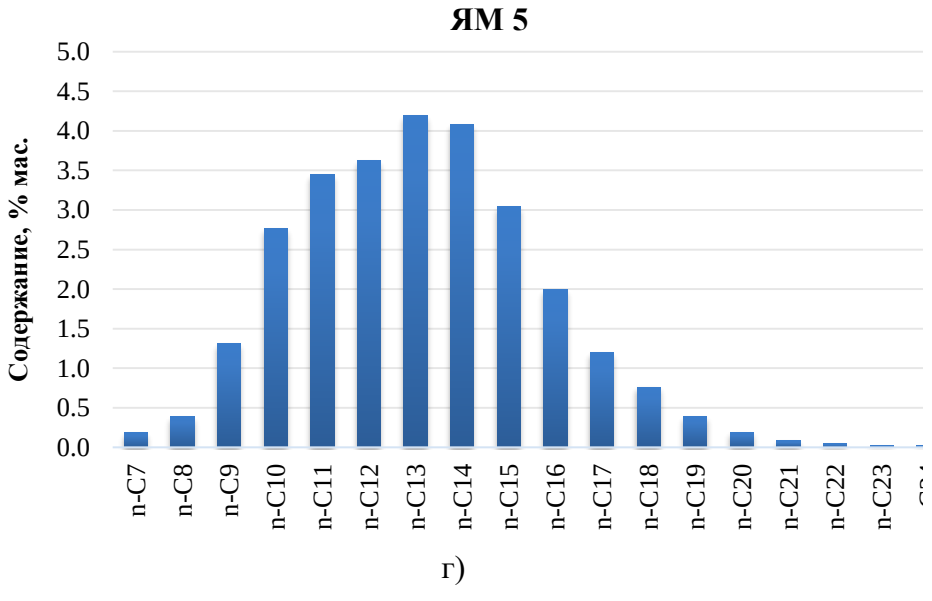
а)


ВИУ 4
Содержание, % мас.
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
n-C6 n-C7 n-C8 n-C9 n-C10 n-C11 n-C12 n-C13 n-C14 n-C15 n-C16 n-C17 n-C18 n-C19 n-C20 n-C21 n-C22 n-C23 n-C24 n-C25 n-C26 n-C27 n-C28 n-C29 n-C30

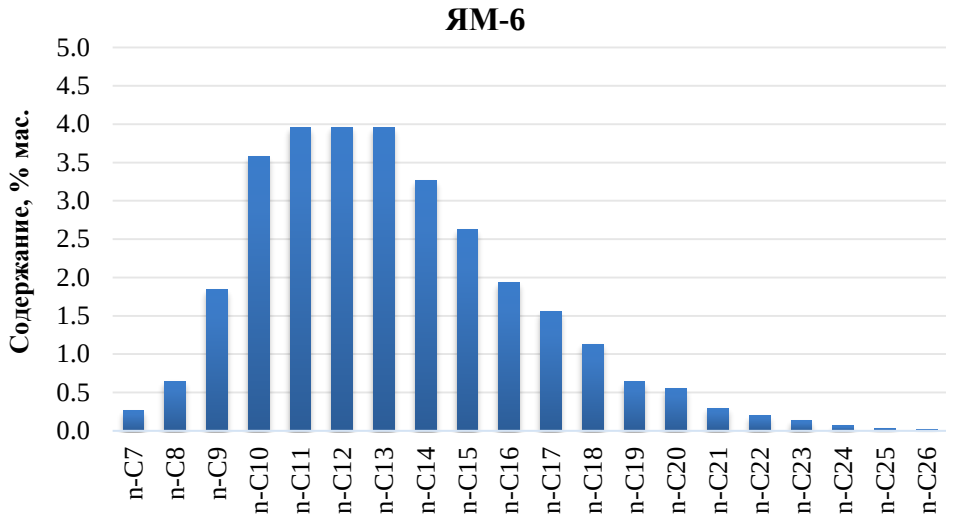
б)


ЯМ 3
Содержание, % мас.
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
n-C7 n-C8 n-C9 n-C10 n-C11 n-C12 n-C13 n-C14 n-C15 n-C16 n-C17 n-C18 n-C19 n-C20 n-C21 n-C22 n-C23 n-C24 n-C25 n-C26 n-C27 n-C28

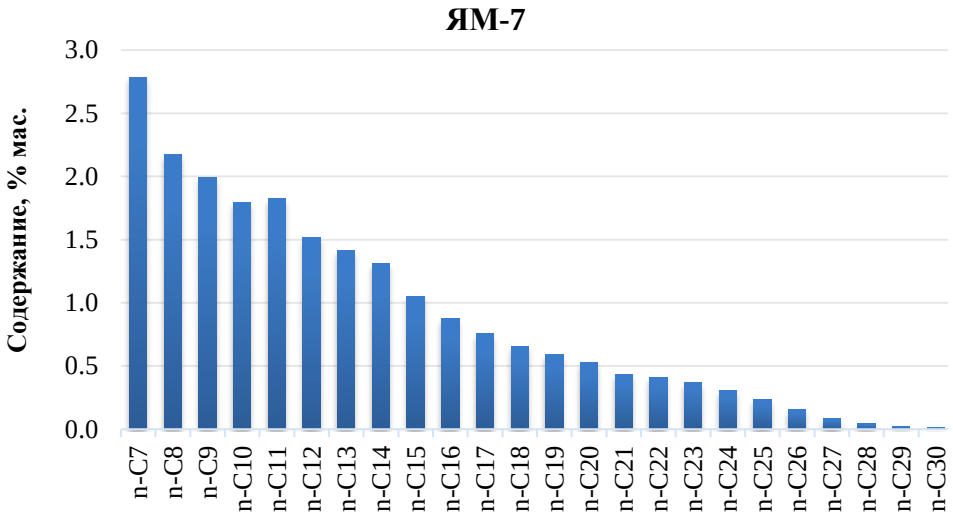
в)


ЯМ 5
Содержание, % мас.
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
n-C7 n-C8 n-C9 n-C10 n-C11 n-C12 n-C13 n-C14 n-C15 n-C16 n-C17 n-C18 n-C19 n-C20 n-C21 n-C22 n-C23

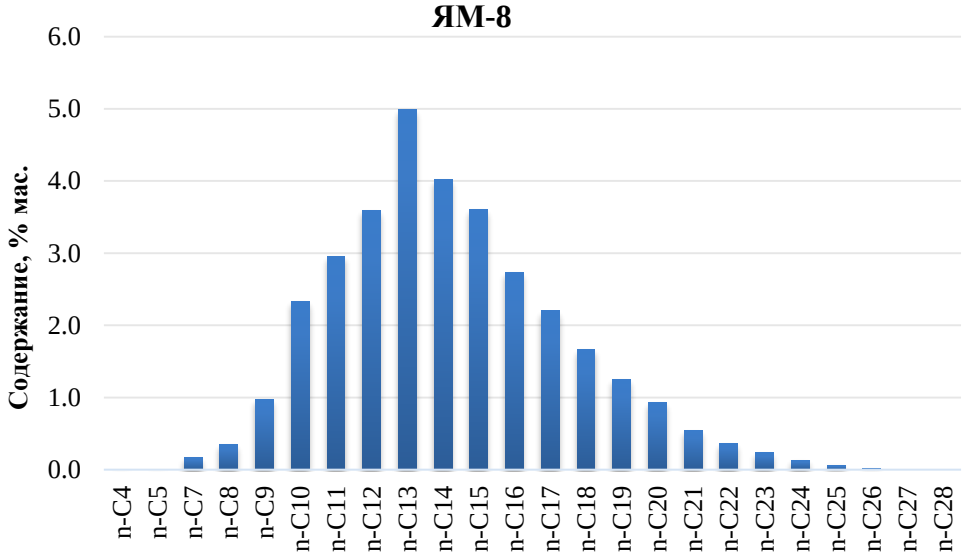
г)


ЯМ-6
Содержание, % мас.
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
n-C7 n-C8 n-C9 n-C10 n-C11 n-C12 n-C13 n-C14 n-C15 n-C16 n-C17 n-C18 n-C19 n-C20 n-C21 n-C22 n-C23 n-C24 n-C25 n-C26

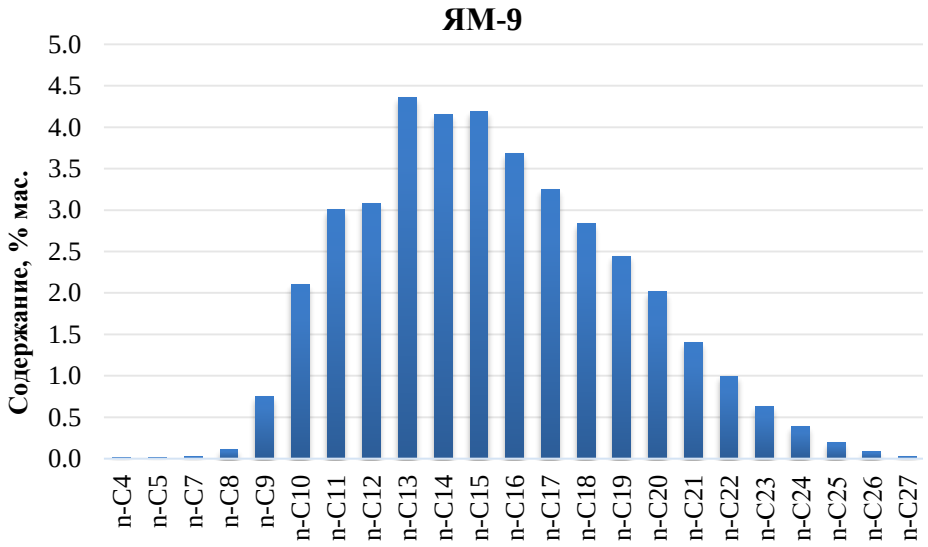
д)


ЯМ-7
Содержание, % мас.
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
n-C7 n-C8 n-C9 n-C10 n-C11 n-C12 n-C13 n-C14 n-C15 n-C16 n-C17 n-C18 n-C19 n-C20 n-C21 n-C22 n-C23 n-C24 n-C25 n-C26 n-C27 n-C28 n-C29 n-C30

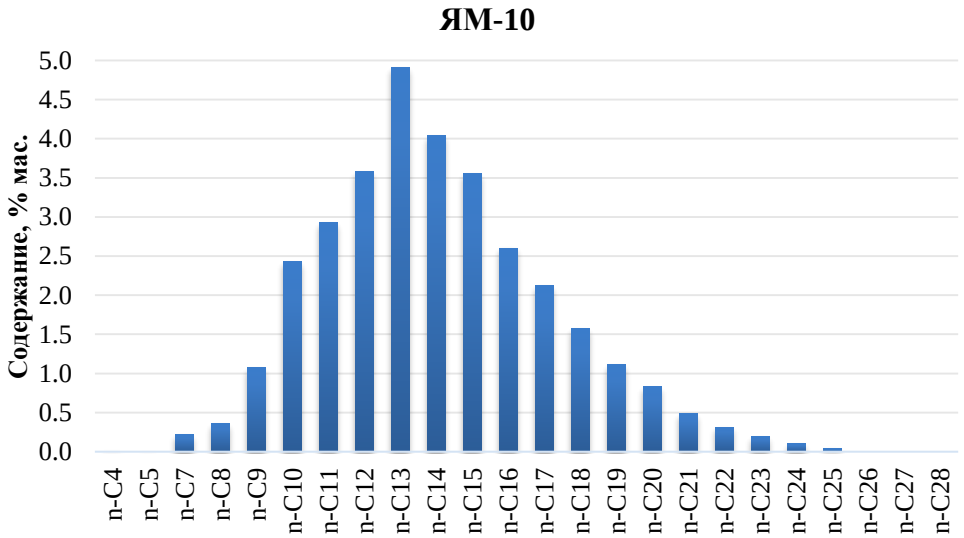
е)


ЯМ-8
Содержание, % мас.
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
n-C4 n-C5 n-C7 n-C8 n-C9 n-C10 n-C11 n-C12 n-C13 n-C14 n-C15 n-C16 n-C17 n-C18 n-C19 n-C20 n-C21 n-C22 n-C23 n-C24 n-C25 n-C26 n-C27 n-C28

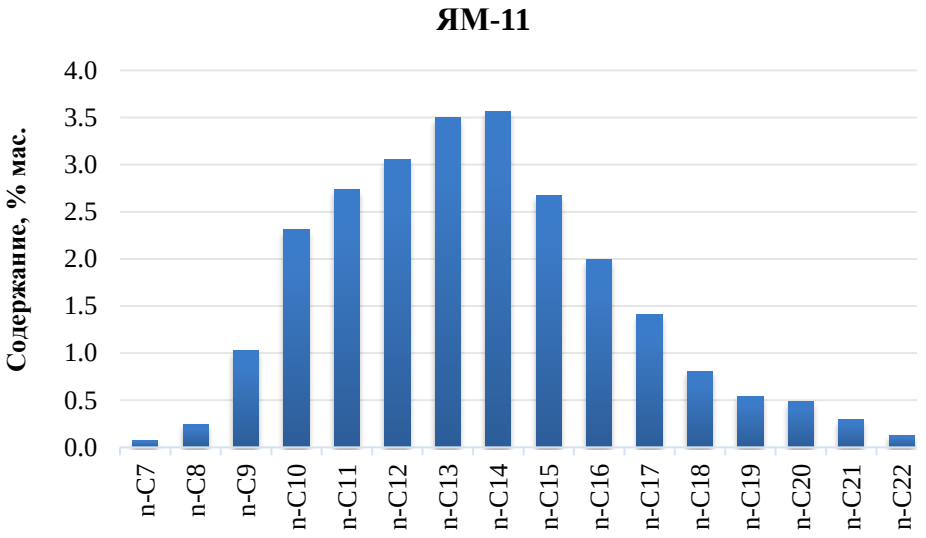
ж)


ЯМ-9
Содержание, % мас.
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
n-C4 n-C5 n-C7 n-C8 n-C9 n-C10 n-C11 n-C12 n-C13 n-C14 n-C15 n-C16 n-C17 n-C18 n-C19 n-C20 n-C21 n-C22 n-C23 n-C24 n-C25 n-C26 n-C27

з)



и)



к)

Рисунок 4.1 – Молекулярно-массовое распределение н-парафинов в составе образцов ДТ:

а) – ВИУ-1, б) – ВИУ-4, в) – ЯМ-3, г) – ЯМ-5, д) – ЯМ-6, е) – ЯМ-7, ж) – ЯМ-8, з) – ЯМ-9, и) – ЯМ-10, к) – ЯМ-11

4.1.2 Результаты определения свойств образцов дизельного топлива

Согласно методикам, представленным в разделе 3.4.2, были определены плотность, динамическая и кинематическая вязкость образцов ДТ. Полученные результаты представлены в Таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Плотность и вязкость образцов ДТ

Образец	Плотность при 15 °С, кг/м^3	Вязкость кинематическая при 20 °С, мм^2/с	Вязкость динамическая при 20 °С, мПа/с
ВИУ-1	822,0	3,1	2,6
ВИУ-4	837,3	3,9	3,3
ЯМ-3	846,6	5,4	4,5
ЯМ-5	826,8	3,4	2,8
ЯМ-6	834,2	3,6	2,9
ЯМ-7	807,5	1,9	1,6
ЯМ-8	842,5	4,5	3,7
ЯМ-9	842,7	4,9	4,2
ЯМ-10	855,4	4,0	3,4
ЯМ-11	829,4	3,3	2,7

Исходя из Таблицы 4.5 видно, что по показателям плотности образцы ЯМ-3 и ЯМ-10 соответствует требованиям для летней и межсезонной марок; образцы ВИУ-4, ЯМ-6, ЯМ-8, ЯМ-9 соответствует требованиям для всех марок ДТ, кроме арктической; образцы ВИУ-1, ЯМ-5, ЯМ-7, ЯМ-11 соответствует требованиям для всех марок ДТ согласно [11]. По показателям вязкости образец ЯМ-3 соответствуют требованиям для летней

и межсезонной марок; образцы ЯМ-8 и ЯМ-9 соответствуют всем маркам, кроме арктической; образец ЯМ-7 соответствует требованиям для зимней и арктической марок, а образцы ВИУ-1, ВИУ-4, ЯМ-5, ЯМ-6, ЯМ-10, ЯМ-11 соответствуют требованиям для всех марок ДТ.

Согласно методике, представленной в разделе 3.4.2, был определен ЦИ образцов ДТ расчетным методом. Полученные результаты представлены в Таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Результаты расчета ЦИ образцов ДТ

Образец	ЦИ, пункты
ВИУ-1	51
ВИУ-4	50
ЯМ-3	47
ЯМ-5	43
ЯМ-6	46
ЯМ-7	47
ЯМ-8	48
ЯМ-9	47
ЯМ-10	43
ЯМ-11	50

Исходя из Таблицы 4.6 видно, что по полученным значениям ЦИ все исследуемые образцы, кроме ЯМ-5 и ЯМ-10 соответствует требованиям [11].

Согласно методикам, представленным в разделе 3.4.2, были определены низкотемпературные свойства исследуемых образцов ДТ. Полученные результаты представлены в Таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Низкотемпературные свойства образцов ДТ

Образец	Тп, ℃	ПТФ, ℃	Тз, ℃
ВИУ-1	2	2	-7
ВИУ-4	-4	-5	-11
ЯМ-3	-5	-7	-20
ЯМ-5	-35	-46	-47
ЯМ-6	-23	-41	-42
ЯМ-7	-7	-9	-29
ЯМ-8	-19	-20	-25
ЯМ-9	-7	-14	-24
ЯМ-10	-17	-18	-32
ЯМ-11	-36	-49	-51

Исходя их данных Таблицы 4.7, можно видеть, что согласно требованиям [11] образцы ЯМ-5 и ЯМ-11 соответствует арктической марке ДТ; образец ЯМ-6 – зимней марке; образцы ЯМ-8 и ЯМ-10 – межсезонной марке; образцы ВИУ-4, ЯМ-3, ЯМ-7 и ЯМ-9 – летней марке; а образец ВИУ-1 является некондиционный ДТ. Использование 7 образцов ДТ (ВИУ-1, ВИУ-4, ЯМ-3, ЯМ-7, ЯМ-8, ЯМ-9, ЯМ-10) из 10 в арктических и зимних условиях без улучшения их низкотемпературных свойств, например, путем добавления ДП является невозможным.

4.2 Закономерности влияния углеводородного состава дизельного топлива на эффективность действия депрессорных присадок

4.2.1 Анализ состава композиций образцов дизельного топлива

Результаты определения группового состава образцов ЯМ-3, ЯМ-5, ЯМ-7, ЯМ-8, ЯМ-9 и ЯМ-10 представлены на Рисунке 4.2 (УВ – углеводороды).

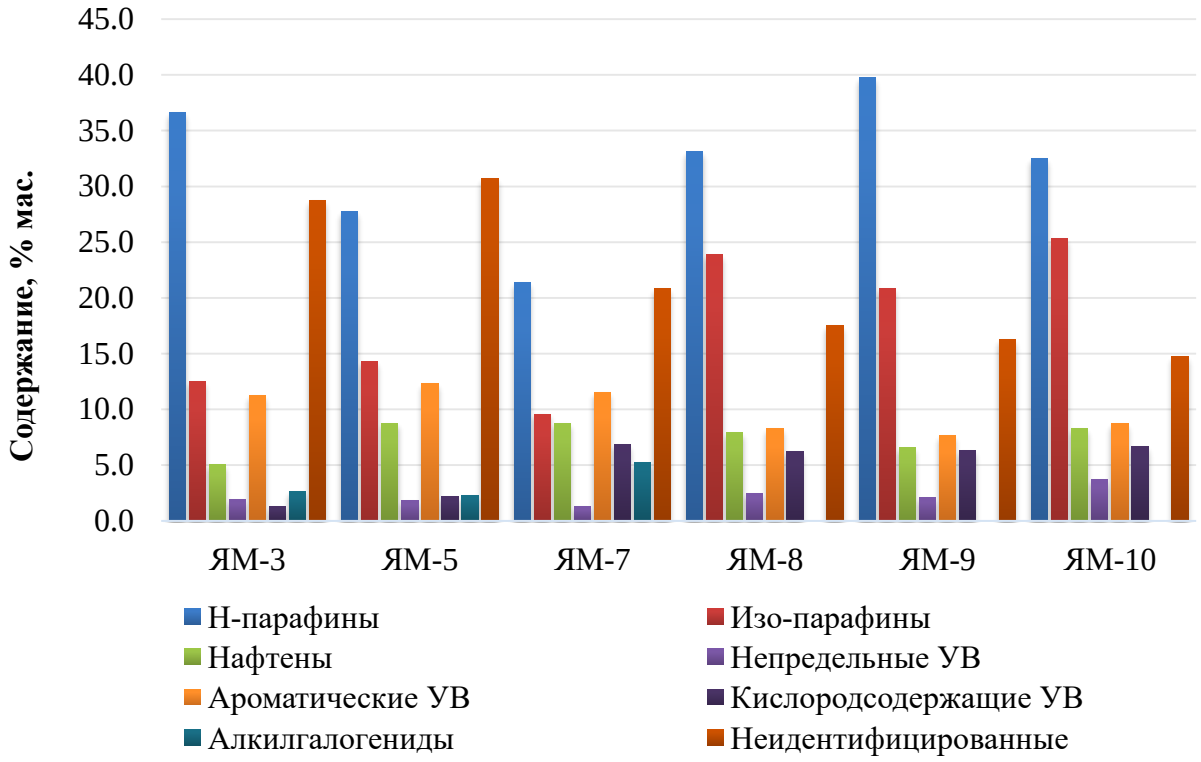


Рисунок 4.2 – Групповой состав образцов ДТ

Исходя из графиков, представленных на Рисунке 4.2, видно, что:

- Образцы ЯМ-8 и ЯМ-10 схожи по групповому составу, характеризуются средним содержанием ароматических УВ и н-парафинов, высоким содержанием изо-парафинов и низким содержанием нафтенов по сравнению с другими образцами;
- Образец ЯМ-9 характеризуется самым высоким содержанием н-парафинов и более низким, чем у ЯМ-8 и ЯМ-10, содержанием ароматических УВ, изо-парафинов и нафтенов;
- Образец ЯМ-7 характеризуется самым низким содержанием н- и изо-парафинов, самым высоким содержанием нафтенов, высоким содержанием ароматических УВ;
- Образец ЯМ-5 характеризуется самым высоким содержанием ароматических УВ, средним содержанием н- и изо-парафинов, высоким содержанием нафтенов;

- Образец ЯМ-3 характеризуется высоким, но меньшим, чем у ЯМ-9, содержанием н-парафинов, высоким содержанием ароматических УВ, средним содержанием изо-парафинов и самым низким среди всех образцов содержанием нафтенов.

Результаты определения индивидуального содержания н-парафинов в образцах ДТ представлены на Рисунке 4.3.

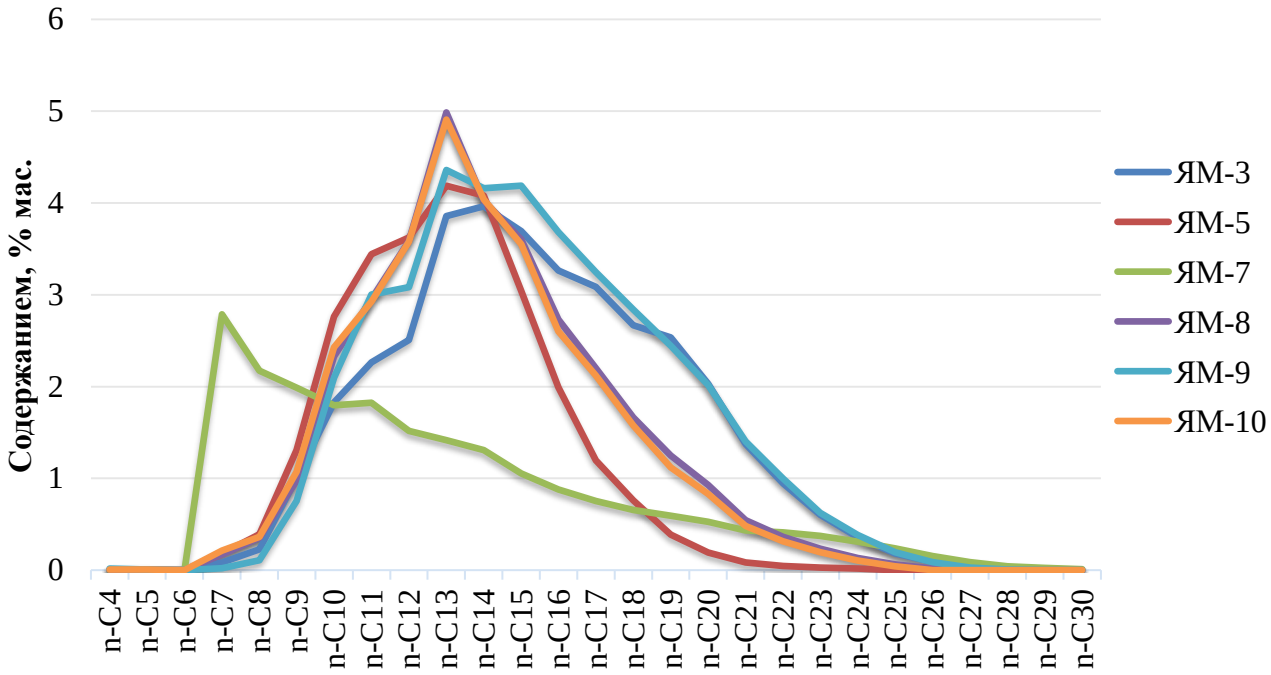


Рисунок 4.3 – Содержание индивидуальных н-парафинов в образцах ДТ

Исходя из представленных на Рисунке 4.3 кривых видно, что:

- Все образцы, кроме ЯМ-7, преимущественно содержат средние н-парафины (C_{10}-C_{20});
- Больше всего легких н-парафинов (до C_9) содержит образец ЯМ-7; меньше всего легких н-парафинов содержит образец ЯМ-9;
- Большее количество средних и тяжелых н-парафинов (C_{21+}) содержит образец ЯМ-9;
- Наименьшее количество средних н-парафинов содержит образец ЯМ-7;
- Наименьшее количество тяжелых н-парафинов содержит образец ЯМ-5.

4.2.2 Результаты определения низкотемпературных свойств композиций образцов дизельного топлива с депрессорными присадками

Результаты определения низкотемпературных свойств исследуемых образцов ДТ представлены в Таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Низкотемпературные свойства образцов ДТ

Свойство	ЯМ-3	ЯМ-5	ЯМ-7	ЯМ-8	ЯМ-9	ЯМ-10
Тп, °С	-5	-35	-7	-19	-7	-17
ПТФ, °С	-7	-46	-9	-20	-14	-18
Тз, °С	-20	-47	-29	-25	-24	-32

Результаты определения низкотемпературных свойств полученных композиций представлены в Таблицах 4.9-4.11.

Таблица 4.9 –$Т_П$ композиций ДТ с ДП

Свойство	Образец	ДП			
		C1	D1	G1	R1
Тп, °С	ЯМ-3	-6	-8	-8	-6
	ЯМ-5	-37	-37	–	-37
	ЯМ-7	-9	-7	-10	-7
	ЯМ-8	-18	-19	-22	-19
	ЯМ-9	-8	-9	-11	-9
	ЯМ-10	-20	-22	-23	-22

Исходя из данных Таблицы 4.9 видно, что добавление ДП к образцам ДТ практически не влияет на Тп или влияет незначительно, что соответствует механизму действия ДП, так как присадка влияет только на ПТФ и Тз.

Таблица 4.10 – ПТФ композиций ДТ с ДП

Свойство	Образец	ДП			
		C1	D1	G1	R1
ПТФ, °С	ЯМ-3	-16	-24	-16	-8
	ЯМ-5	-46	-48	–	-50
	ЯМ-7	-10	-12	-20	-10
	ЯМ-8	-39	-34	-36	-39
	ЯМ-9	-21	-28	-28	-21
	ЯМ-10	-32	-38	-32	-36

Исходя из данных Таблицы 4.10, видно, что:

- При добавлении присадок C1 и G1 к образцу ЯМ-3 ПТФ снизилась на 9 °С, при добавлении присадки D1 – на 17 °С, что привело к улучшению марки до межсезонной [11]. При добавлении присадки R1 ПТФ снизилась на 1 °С, что не изменило марку топлива;
- При добавлении присадки G1 и C1 к образцу ЯМ-5 ПТФ не изменилась, при добавлении D1 снизилась на 2 °С, а при добавлении присадки R1 – на 4 °С, что не изменило марку топлива;
- При добавлении присадки G1 к образцу ЯМ-7 ПТФ снизилась на 11 °С, что привело к улучшению марки до межсезонной. При добавлении остальных присадок ПТФ снизилась незначительно (ЯМ-7+R1 и ЯМ-7+C1 – на 1 °С, ЯМ-7+D1 – на 3 °С), марка композиций не изменилась;

- При добавлении присадок C1 и R1 к образцу ЯМ-8 ПТФ снизилась на 19 °С, для композиции с присадкой G1 – на 16 °С, для композиции с присадкой D1 – на 14 °С, что улучшило марку топлива до зимней [11];
- При добавлении присадок C1 и R1 к образцу ЯМ-9 ПТФ снизилась на 7 °С, что улучшило марку топлива до межсезонной. При добавлении присадок D1 и G1 ПТФ снизилась на 14 °С, и стала соответствовать зимней марке [11];
- При добавлении присадок C1 и G1 к образцу ЯМ-10 ПТФ снизилась на 14 °С, для композиции с присадкой R1 – на 18 °С, а для композиции с присадкой D1 – на 20 °С, все композиции стали соответствовать зимней марке [11].

Таким образом, все присадки снижают значение ПТФ каждого образца. Наибольшее снижение наблюдалось при взаимодействии присадок C1 и R1 с образцом ЯМ-8 и присадки D1 с образцом ЯМ-10. Наименьшее снижение ПТФ наблюдалось при взаимодействии присадки R1 с образцами ЯМ-3 и ЯМ-7 и присадки C1 с образцами ЯМ-5 и ЯМ-7.

Таблица 4.11 – $Т_З$ композиций ДТ с ДП

Свойство	Образец	ДП			
		C1	D1	G1	R1
$Т_З$, °С	ЯМ-3	-36	-43	-47	-29
	ЯМ-5	-47	-50	–	-52
	ЯМ-7	-29	-29	-44	-68
	ЯМ-8	-44	-49	-50	-53
	ЯМ-9	-37	-45	-50	-34
	ЯМ-10	-42	-52	-54	-57

Исходя из данных Таблицы 4.11, видно, что:

- снижение Тз топлива для композиции ЯМ-3+R1 – 9 °С, для композиции ЯМ-3+C1 – 16 °С, для композиции ЯМ-3+D1 – 23 °С, для композиции ЯМ-3+G1 составило 27 °С (наилучший эффект);
- снижение Тз топлива для композиции ЯМ-5+C1 не произошло, для композиции ЯМ-5+D1 составило 3 °С, для композиции ЯМ-5+R1 – 5 °С (наилучший эффект);
- снижение Тз топлива для композиций ЯМ-7+C1 и ЯМ-7+D1 не произошло, для композиции ЯМ-7+G1 составило 15 °С, для композиции ЯМ-7+R1 – 39 °С (наилучший эффект);
- снижение Тз топлива для композиции ЯМ-8+C1 – 19 °С, для композиции ЯМ-8+D1 – 24 °С, для композиции ЯМ-8+G1 составило 25 °С, для композиции ЯМ-8+R1 – 28 °С (наилучший эффект);

- снижение Тз топлива для композиции ЯМ-9+R1 составило 10 °С, для композиции ЯМ-9+C1 – 13 °С, для композиции ЯМ-9+D1 – 21 °С, для композиции ЯМ-9+G1 составило 26 °С (наилучший эффект);
- снижение Тз топлива для композиции ЯМ-10+C1 составило 10 °С, для композиции ЯМ-10+D1 – 20 °С, для композиции ЯМ-10+G1 составило 22 °С, для композиции ЯМ-10+R1 – 25 °С (наилучший эффект);

Таким образом, наибольшее снижение Тз наблюдалось при взаимодействии присадки R1 с образцом ЯМ-7.

Однако не все полученные значения согласуются с данными, представленными производителем:

- присадка G1 должна обеспечить ПТФ не выше -26 °С, что не подтвердилось для образцов ЯМ-3 и ЯМ-7;
- присадка R1 должна обеспечить ПТФ не выше -12 °С, $Т_З$ не выше -32 °С, а также снижение $Т_З$ на 15 °С, что не подтвердилось для образцов ЯМ-3 ЯМ-5, ЯМ-8 и ЯМ-9;
- присадка C1 должна обеспечить ПТФ до -31 °С и $Т_З$ до -50 °С, что не подтвердилось ни для одного образца.
- присадка D1 должна обеспечить $Т_З$ до -45 °С, что не подтвердилось для образцов ЯМ-3, ЯМ-7 и ЯМ-9.

4.2.3 Сравнение эффективности действия депрессорных присадок

Для сравнения действия ДП на образцы ДТ рассчитана средняя эффективность присадок для каждого топлива. Эффективность ($Ef_{ср}$) рассчитывалась следующим образом:

$$Ef(\text{Т}_\text{П}), \% = \frac{|\text{Тп (композиции)} - \text{Тп (чистого ДТ)}|}{|\text{Тп (чистого ДТ)}|} \cdot 100 \quad (4.1)$$

$$Ef(\text{ПТФ}), \% = \frac{|\text{ПТФ(композиции)} - \text{ПТФ(чистого ДТ)}|}{|\text{ПТФ(чистого ДТ)}|} \cdot 100 \quad (4.2)$$

$$Ef(\text{Т}_\text{З}), \% = \frac{|\text{Тз (композиции)} - \text{Тз (чистого ДТ)}|}{|\text{Тз (чистого ДТ)}|} \cdot 100 \quad (4.3)$$

$$Ef_{ср}, \% = \frac{Ef(\text{Тп}) + Ef(\text{ПТФ}) + Ef(\text{Тз})}{3} \quad (4.4)$$

Результаты расчета приведены в Таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Средняя эффективность ДП

Образец	Эффективность присадки, %			
	C1	D1	G1	R1
ЯМ-3	76,2	**139,3**	107,9	26,4
ЯМ-5	1,9	5,5	–	**8,3**
ЯМ-7	13,2	11,1	**72,3**	48,5
ЯМ-8	55,2	55,3	65,3	**69,0**
ЯМ-9	39,5	72,0	**88,5**	40,1
ЯМ-10	42,2	67,7	60,6	**69,2**
Среднее	38,0	58,5	**78,9**	43,6

Исходя из данных Таблицы 4.12 установлено, что для образца ЯМ-3 наиболее эффективной является присадка D1, для образцов ЯМ-7 и ЯМ-9 – присадка G1, а для образцов ЯМ-5, ЯМ-8 и ЯМ-10 – присадка R1, при концентрациях, рекомендуемых производителями.

В среднем по всем образцам наиболее эффективной присадкой является G1: по Тп среднее снижение составило 3,8 °С, по ПТФ – 12,8 °С, по Тз – 23 °С.

Также, составлена Таблица 4.13, содержащая данные по среднему эффекту ДП для каждого образца ДТ по всем низкотемпературным свойствам в градусах Цельсия. Показатели ΔТп, ΔПТФ, ΔТз – средние значения снижения низкотемпературных свойств исследуемых образцов ДТ при добавлении присадок. Показатель ΔТп рассчитывается как среднее арифметическое разностей между Тп чистого образца и Тп композиций образца с каждой из присадок. Аналогично рассчитываются показатели ΔПТФ и ΔТз.

Величина $\Delta_{СР}$, выраженная как среднее арифметическое значение снижения низкотемпературных свойств, характеризует эффективность действия присадок на конкретное топливо.

Таблица 4.13 – Средний эффект, оказываемый ДП на низкотемпературные свойства образцов ДТ

Показатель	ЯМ-3	ЯМ-5	ЯМ-7	ЯМ-8	ЯМ-9	ЯМ-10
$\Delta Т_П$, °С	2,0	2,0	1,3	0,5*	2,3	4,8
ΔПТФ, °С	9,0	2,0	4,0	17,0	10,5	16,5
$\Delta Т_З$, °С	18,8	2,7	13,5	24,0	17,5	19,3
$\Delta_{СР}$, °С	9,9	2,2	6,3	13,8	10,1	13,5

**Примечание: Красным цветом выделены наименьшие значения показателей, зеленым – наибольшие.*

Исходя из анализа Таблицы 4.13 образцы ДТ по эффекту, оказываемому присадками в среднем по всем трём низкотемпературным свойствам, можно разделить на 3 группы:

- Группа 1 – наименее подверженные действию присадок (приемистые). Оказываемый эффект не превышает 10 °С (образцы ДТ ЯМ-7 и ЯМ-5);
- Группа 2 – средне подверженные действию присадок. Оказываемый эффект составляет порядка 10 °С (образцы ДТ ЯМ-9 и ЯМ-3);
- Группа 3 – наиболее подверженные действию присадок. Оказываемый эффект превышает 10 °С (образцы ДТ ЯМ-10 и ЯМ-8).

Действие присадок на каждую группу образцов ДТ можно объяснить их углеводородным составом.

4.2.4 Рекомендации по использованию исследуемых депрессорных присадок

В ходе анализа эффективности ДП разработаны рекомендации по применению присадок для каждого исследуемого образца ДТ:

- Для получения межсезонной марки из летнего топлива ЯМ-3 рекомендуется добавить присадку C1 в концентрации 1996 ppm.
- Для получения межсезонной марки из летнего топлива ЯМ-7 рекомендуется добавить присадку G1 в концентрации 2593 ppm.
- Для получения зимней марки из межсезонного топлива ЯМ-8 рекомендуется добавить присадку R1 в концентрации 999 ppm
- Для получения межсезонной марки из летнего топлива ЯМ-9 рекомендуется добавить присадку R1 в концентрации 999 ppm. Для получения зимней марки рекомендуется добавить присадку G1 в концентрации 2593 ppm.
- Для получения зимней марки из межсезонного топлива ЯМ-10 рекомендуется добавить присадку R1 в концентрации 999 ppm.

4.2.5 Анализ влияния состава дизельного топлива на эффективность действия депрессорных присадок

Для проведения анализа влияния состава ДТ на эффективность действия ДП была составлена Таблица 4.14, содержащая данные по содержанию н-парафиновых и ароматических УВ в образцах.

Таблица 4.14 – Параметры состава образцов ДТ

Содержание, % мас.	ЯМ-3	ЯМ-5	ЯМ-7	ЯМ-8	ЯМ-9	ЯМ-10
Ароматические УВ	11,27	12,31*	11,54	8,27	7,63	8,7
Н-парафины в т.ч.	36,62	27,72	21,34	33,12	39,75	32,47
жидкие (до C_{13})	11,77	15,90	13,50	15,37	13,45	15,50
твердые (C_{14+})	24,85	11,82	7,85	17,76	26,30	16,97
легкие (до C_{9})	1,32	1,88	6,95	1,51	0,91	1,66
средние (C_{10-20})	31,70	25,67	12,32	30,25	35,12	29,67
тяжелые (C_{21+})	3,61	0,17	2,08	1,36	3,73	1,14

**Примечание: Красным цветом выделены наименьшие значения показателей, зеленым – наибольшие.*

Рассматривая **Группу 1** образцов ДТ, демонстрирующую наименьшую восприимчивость к действию присадок, стоит отметить следующее:

- образцы характеризуются среди всех образцов наименьшим общим содержанием н-парафинов (менее 30 % мас.) и наибольшим содержанием ароматических УВ (более 10 % мас.);
- по молекулярно-массовому распределению н-парафинов образец ЯМ-5 среди всех образцов ДТ и по сравнению с образцом ЯМ-7 характеризуется наибольшим содержанием жидких н-парафинов C_{13-} и наименьшим содержанием наиболее тяжёлых н-парафинов C_{21+};
- оба образца характеризуются, в отличие от всех остальных образцов ДТ, превышением в составе содержания жидких н-парафинов C_{13-} над твёрдыми C_{14+}.

Наиболее низкий эффект присадок в отношении данной группы образцов ДТ (Группа 1) предположительно можно объяснить следующим образом:

- ДП призваны взаимодействовать с кристаллами н-парафинов, останавливая и модифицируя их рост, т.к. образцы данной группы характеризуются наиболее низким общим содержанием н-парафинов по сравнению со всеми другими образцами, эффективность присадок априори ограничена количеством соединений, с которыми они могут взаимодействовать.
- Высокое содержание ароматических УВ препятствует взаимодействию ДП с кристаллами н-парафинов в связи с тем, что молекулы ДП будут более активно взаимодействовать (адсорбироваться на поверхности) с более полярными молекулами ароматических УВ, а не с кристаллами н-парафинов, что свидетельствует в пользу адсорбционного механизма действия ДП.
- Более низкая эффективность присадок в отношении образца ЯМ-5 по сравнению с образцом ЯМ-7 (практически в 3 раза меньше) в значительной степени определяется молекулярно-массовым распределением н-парафинов. Крайне низкое

(на порядок ниже, чем у других образцов ДТ) содержание наиболее тяжёлых н-парафинов C_{21+} в составе образца ЯМ-7 приводит к формированию малого числа начальных центров кристаллизации при понижении температуры. Депрессор может начать действовать только после того, как появились первые кристаллы н-парафинов. В случае практически полного отсутствия в составе топлива тяжёлых н-парафинов первые кристаллы появятся уже при сравнительно низких температурах и массово, молекул депрессора будет недостаточно для эффективного препятствования их росту, что выразится в малой эффективности действия присадки. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о преобладании нуклеационного механизма на начальных этапах действия депрессора.

Рассматривая **Группу 2** образцов ДТ, демонстрирующую среднюю восприимчивость к действию присадок, стоит отметить следующее:

- образцы характеризуются наиболее высоким среди всех топлив общим содержанием н-парафинов (более 35 % мас.) и н-парафинов средней молекулярной массы C_{10-20} (более 30 % мас.);
- содержание в составе образцов данной группы твердых н-парафинов C_{14+} практически в 2 раза превышает содержание жидких н-парафинов C_{13-}.
- содержание в составе образцов данной группы наиболее тяжелых н-парафинов C_{21+} практически в 3 раза превышает содержание наиболее лёгких н-парафинов C_{9-} и является максимальным среди остальных образцов ДТ.

Средний эффект присадок в отношении данной группы образцов ДТ (Группа 2) предположительно можно объяснить следующим образом:

- Наиболее высокое общее содержанием н-парафинов в составе образцов данной группы обеспечивает высокую эффективность ДП, т.к. депрессоры могут выполнять свою функцию, останавливая и модифицируя рост кристаллов н-парафинов, полярные ароматические УВ, имеющие сравнительно невысокое содержание, не препятствуют этому процессу. Однако наиболее высокое содержание тяжелых н-парафинов C_{21+} приводит к тому, что при определенном снижении температуры количество и размер даже только зародившихся кристаллов н-парафинов будут таковы, что обеспечат забивание стандартного фильтрующего элемента. ДП может замедлить рост кристаллов, изменить их форму в процессе роста, но не предотвратить их появление. Данные выводы наглядно демонстрируют результаты по среднему влиянию ДП на ПТФ и Тз образцов данной группы, в то время как эффективность в отношении Тз для образцов Группы 2, практически сравнима с эффективностью для Группы 3, эффективность в отношении ПТФ – практически в 2 раза ниже.

- Чуть большая эффективность присадок в отношении образца ЯМ-9 по сравнению с образцом ЯМ-3 может быть объяснена более высоким общим содержанием н-парафинов при одновременно более низком содержание ароматических УВ.

Рассматривая **Группу 3** образцов ДТ, демонстрирующую наибольшую восприимчивость к действию присадок, стоит отметить следующее:

- образцы характеризуются средним среди всех топлив общим содержанием н-парафинов (более 30-35 % мас.) и невысоким содержанием ароматических УВ (до 10 % мас.);
- содержание в составе образцов данной группы твердых н-парафинов C_{14+} и жидких н-парафинов C_{13-} сравнимо, практически одинаково;
- содержание в составе образцов данной группы наиболее тяжелых н-парафинов C_{21+} и наиболее лёгких н-парафинов C_{9-} сравнимо, практически одинаково.

Наибольший эффект присадок в отношении данной группы образцов ДТ (Группа 3) предположительно можно объяснить следующим образом:

- Базируясь на сделанных ранее выводах, можно отметить, что образцы данной группы характеризуются наиболее предпочтительным для действия ДП составом – сравнительно высокое общее содержание н-парафинов, при сравнительно низком общем содержании ароматических УВ, которое не будет препятствовать действию депрессоров; содержание наиболее тяжелых н-парафинов C_{21+} не избыточно, чтобы ограничить действие ДП в отношении ПТФ, однако достаточно, чтобы обеспечить формирование начальных центров кристаллизации для запуска действия ДП.
- Немного большая эффективность присадок в отношении образца ЯМ-8 по сравнению с образцом ЯМ-10 может быть объяснена более высоким общим содержанием н-парафинов при одновременно более низком содержание ароматических УВ, а также более высоким содержанием тяжелых н-парафинов C_{21+}, создающих необходимое количество начальных центров кристаллизации.

Проведенный выше анализ, позволяет заключить, что для обеспечения высокой эффективности ДП топливо должно соответствовать следующим требованиям:

- содержание н-парафинов не менее 25 % мас. и не более 35 % мас.;
- содержание ароматических УВ не более 10 % мас.;
- содержание твердых н-парафинов примерно равное содержанию жидких н-парафинов;
- содержание тяжелых н-парафинов около 1,0-1,5 % мас.

Таким образом полученные результаты позволяют выделить следующие параметры состава ДТ, определяющие механизм и эффективность действия ДП:

- общее содержание в составе ДТ ароматических УВ;
- общее содержание в составе ДТ н-парафиновых УВ;
- молекулярно-массовое распределение н-парафинов в составе ДТ, а именно содержание жидких н-парафинов (до C_{13} включительно), содержание твёрдых н-парафинов (C_{14+}); содержание лёгких (до C_9 включительно), средних (C_{10-20}) и тяжёлых (C_{21+}) н-парафинов.

Для подтверждения выдвинутых гипотез по влиянию состава ДТ на механизм и эффективность действия ДП необходимо проведение исследований по управляемой модификации состава ДТ, для того чтобы изолировать влияния отдельных параметров, т.к. на реальных образцах ДТ всегда будет наблюдаться влияние одновременно нескольких факторов.

4.3 Закономерности влияния содержания гетероатомных соединений на эффективность действия депрессорных присадок

4.3.1 Результаты определения низкотемпературных свойств образцов дизельного топлива и его композиций с депрессорными присадками

Согласно методикам, представленным в разделе 3.4.2, были определены низкотемпературные свойства композиций ДТ с ДП. Полученные результаты представлены в Таблице 4.15.

Таблица 4.15 – Низкотемпературные свойства образцов ДТ и композиций с ДП

Образец	Тп, ℃	ПТФ, ℃	Тз, ℃
ЯМ-5	-35	-46	-47
ЯМ-5+L2	-37	-53	-60
ЯМ-5+R1	-37	-50	-52
ЯМ-5+D1	-37	-49	-52
ЯМ-6	-23	-41	-42
ЯМ-6+L2	-24	-46	-48
ЯМ-6+R1	-24	-42	-51
ЯМ-6+D1	-24	-46	-48

Исходя из Таблицы 4.15 видно, что добавление присадок улучшает все низкотемпературные свойства образцов ДТ, но для ЯМ-5 с L2 в большей степени. Кроме того, важно отметить, что согласно требованиям, представленным в [11], по значениям ПТФ исследуемые композиции, отвечают всем маркам ДТ, за исключением композиции ЯМ-6+R1, которая соответствует летней, межсезонной и зимней маркам ДТ. При добавлении депрессоров происходит незначительное снижение Тп на 1-2 ℃ для всех образцов ДТ. Наблюдается снижение ПТФ при добавлении всех присадок, при этом

наилучший результат достигается при введении L2 в состав ЯМ-5. Также добавление присадок оказало значительный положительный эффект на Тз исследуемых образцов ДТ, наибольший эффект наблюдается для композиций ЯМ-5+L2 (Тз снижается на 13 ℃) и ЯМ-6+R1 (Тз снижается на 9 ℃).

4.3.2 Результаты определения низкотемпературных свойств композиций дизельное топливо/депрессорные присадки/гетероатомные соединения серы

Согласно методикам, представленным в разделе 4.3.2, были определены низкотемпературные свойства композиций ДТ с ДП и гетероатомными соединениями серы (ДБТ и ДМДБТ). Полученные данные представлены в Таблицах 4.16 и 4.17.

Таблица 4.16 – Низкотемпературные свойства композиций ДТ с ДП и ДБТ

Композиция	Тп, ℃	ПТФ, ℃	Тз, ℃
ЯМ-5+L2+ДБТ	-34	-47	-50
ЯМ-5+R1+ДБТ	-34	-39	-42
ЯМ-5+D1+ДБТ	-34	-51	-52
ЯМ-6+L2+ДБТ	-20	-46	-46
ЯМ-6+R1+ДБТ	-20	-38	-48
ЯМ-6+D1+ДБТ	-20	-44	-48

Исходя из Таблицы 4.16 видно, что добавление ДБТ к композиции ДП+ДТ ухудшает почти все низкотемпературные свойства. При добавлении ДБТ в оба образца с присадками Тп ухудшается на 3-4 ℃. В отношении ПТФ наблюдается снижение эффективности действия присадки, при этом наибольший отрицательный эффект оказывает добавление ДБТ в композицию ЯМ-5+R1 (+11 ℃), а наибольший положительный эффект добавление в композицию ЯМ-5+D1 (-2 ℃). Добавление ДБТ не оказывает влияния на Тз композиций, содержащих присадку D1. Отрицательное влияние на Тз наблюдается для композиций с присадками L2 и R1, при этом наибольшее отрицательное влияние (+10 ℃) ДБТ оказывает на композиции ЯМ-5 с присадками L2 и R1.

Согласно требованиям, представленным в [11], по значениям ПТФ композиции ЯМ-6+L2+ДБТ, ЯМ-5+L2+ДБТ, ЯМ-5+D1+ДБТ соответствуют всем маркам ДТ, а композиции ЯМ-6+R1+ДБТ, ЯМ-5+R1+ДБТ, ЯМ-6+D1+ДБТ соответствуют летней, межсезонной и зимней маркам ДТ.

Таблица 4.17 – Низкотемпературные свойства композиций ДТ с ДП и ДМДБТ

Композиция	Тп, ℃	ПТФ, ℃	Тз, ℃
ЯМ-6+L2+ДМДБТ	-21	-42	-46
ЯМ-6+R1+ДМДБТ	-21	-47	-50
ЯМ-6+D1+ДМДБТ	-21	-48	-48
ЯМ-5+L2+ДМДБТ	-34	-50	-50

ЯМ-5+R1+ДМДБТ	-32	-41	-50
ЯМ-5+D1+ДМДБТ	-34	-47	-50

Исходя из Таблицы 4.17 видно, что добавление ДМДБТ к композиции ДП+ДТ ухудшает почти все низкотемпературные свойства. При добавлении ДМДБТ практически во всех исследуемых композициях Тп ухудшается на 3 ℃. Для образца ЯМ-5 по значениям ПТФ следует, что ДМДБТ влияет на эффективность действия депрессора отрицательно, наибольший отрицательный эффект наблюдается в отношении ПТФ композиции с присадкой R1 (+9 ℃). Для композиций с ЯМ-6 отрицательный эффект наблюдается в композиции с присадкой L2, а с присадками R1 и D1 наблюдается положительный эффект. Для ЯМ-6 видно, что ДМДБТ не оказывает влияния на Тз образцов, либо имеет незначительный отрицательный эффект. Для ЯМ-5, наблюдается отрицательное влияние, причем максимальное в композиции с L2 (+10 ℃).

Согласно требованиям, представленным в [11], по значениям ПТФ исследуемые композиции, соответствуют всем маркам ДТ, за исключением композиций ЯМ-6+L2+ДМДБТ и ЯМ-5+R1+ДМДБТ, которые соответствуют летней, межсезонной и зимней маркам ДТ.

На основании анализа результатов, следует, что положительный эффект в отношении НТС наблюдается при введении ДБТ в композиции: ЯМ-5+D1, а ДМДБТ в композиции: ЯМ-6+R1, ЯМ-6+D1.

Для дальнейшего анализа с использованием методики, представленной в разделе 3.4.2, была определена полярность исследуемых ДБТ и ДМДБТ. Результаты представлены в Таблице 4.18.

Таблица 4.18 – Полярность ДБТ и ДМДБТ

Соединение	ДБТ	ДМДБТ
Дипольный момент, Д	1,31	0,99

Из полученных в результате исследования данных следует, что добавление ДМДБТ оказывает менее отрицательное влияние на эффективность действия ДП в отношении низкотемпературных свойств исследуемых образцов, чем добавление ДБТ. Данный эффект объясняется механизмом действия ДП и разностью полярностей гетероатомных соединений серы. Так как дипольный момент ДБТ почти в 1,32 раза выше дипольного момента ДМДБТ, то есть ДБТ более активно взаимодействует с депрессором, тем самым подавляя его эффективность в отношении н-парафинов. Также взаимодействие молекул ДМДБТ с другими соединениями в композиции может затрудняться из-за стерической объемной группы – CH_3 – донора электронов. Кроме того, наиболее сильное влияние ДБТ на эффективность действия ДП может быть связано с его лучшей растворимостью

в масляных веществах, чем у ДМДБТ. Используемые соединения серы находятся в твердом состоянии, поэтому значения температуры плавления влияют на их растворимость. Температура плавления ДБТ на 56 °С ниже температуры плавления ДМДБТ, что говорит о наиболее легкой его растворимости в исследуемом топливе.

4.3.3 Результаты определения низкотемпературных свойств композиций дизельное топливо/депрессорная присадка/гетероатомные соединения азота

Согласно методикам, представленным в разделе 3.4.2, были определены низкотемпературные свойства композиций ДТ с ДП и гетероатомными соединениями азота (ПФД и И). Полученные данные представлены в Таблицах 4.19 и 4.20.

Таблица 4.19 – Низкотемпературные свойства композиций ДТ с ДП и ПФД

Композиция	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С
ЯМ-5+L2+ПФД	-34	-43	-50
ЯМ-5+R1+ПФД	-32	-49	-50
ЯМ-5+D1+ПФД	-32	-50	-50
ЯМ-6+L2+ПФД	-20	-43	-45
ЯМ-6+R1+ПФД	-20	-46	-50
ЯМ-6+D1+ПФД	-22	-48	-48

Исходя из Таблицы 4.19 видно, что добавление ПФД к композиции ДП+ДТ ухудшает почти все низкотемпературные свойства. Добавление ПФД к обоим образцам ДТ с ДП оказывает отрицательный эффект в отношении Тп, отрицательный эффект варьируются от +2 до +5 °С. В отношении ПТФ для образца ЯМ-6 наблюдается положительный эффект в композициях с присадками R1 и D1, а для ЯМ-5 в композиции с депрессором D1. В остальных случаях эффект отрицательный. Максимальное отрицательное влияние (+10 °С) на эффективность действия присадки в отношении Тз, ПФД оказывает для композиции ЯМ-5+L2, в остальных композициях Тз повышается на 1-3 °С.

Согласно требованиям, представленным в [11], по значениям ПТФ исследуемые композиции, соответствуют всем маркам ДТ, за исключением композиций ЯМ-6 и ЯМ-5 с L2+ПФД, которые соответствуют летней, межсезонной и зимней маркам ДТ.

Таблица 4.20 – Низкотемпературные свойства композиций ДТ с ДП и И

Композиция	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С
ЯМ-5+L2+И	-34	-49	-50
ЯМ-5+R1+И	-32	-45	-50
ЯМ-5+D1+И	-32	-48	-50
ЯМ-6+L2+И	-20	-43	-45
ЯМ-6+R1+И	-20	-38	-50
ЯМ-6+D1+И	-22	-44	-48

Исходя из Таблицы 4.20 видно, что добавление И к композиции ДП+ДТ ухудшает все НТС. Добавление И в отношении Тп и Тз оказывает аналогичное влияние, как при добавлении ПФД. На Тп и ПТФ обоих образцов ДТ с присадками добавление И влияет негативно, значения варьируются от +2 до +5 ℃. Также наблюдается негативный эффект и в отношении Тз, при чем наибольший в композициях с присадкой L2.

Согласно требованиям, представленным в [11], по значениям ПТФ композиции ДП+И: с ЯМ-5 соответствуют всем маркам ДТ, а с ЯМ-6 соответствуют летней, межсезонной и зимней маркам ДТ.

При добавлении гетероатомных соединений азота к ЯМ-6+L2 видно одинаковое влияние на Тп и Тз (увеличивается на 4 и 3 ℃, соответственно). Такие же закономерности наблюдается и для композиций ЯМ-5+L2 (увеличивается на 3 и 10 ℃, соответственно), для ЯМ-6+R1 (увеличивается на 4 и 1 ℃, соответственно), ЯМ-5+R1 (увеличивается на 5 и 2 ℃, соответственно), ЯМ-6+D11 (увеличивается на 2 ℃ и не изменяется, соответственно), ЯМ-5+D11 (увеличивается на 5 и 2 ℃, соответственно).

Для дальнейшего анализа с использованием методики, представленной разделе 3.4.2, была определена полярность исследуемых ДБТ и ДМДБТ. Результаты представлены в Таблице 4.21.

Таблица 4.21 – Полярность ПФД и И

Соединение	ПФД	И
Дипольный момент, Д	0,11	1,53

На основании анализа результатов следует, что добавление И оказывает более выраженный негативный эффект на эффективность действия ДП в отношении низкотемпературных свойств исследуемых образцов, чем добавление ПФД. Данный эффект объясняется строением молекул исследуемых гетероатомных соединений азота. Молекула И имеет ассиметричное строение и донорную группу –NH, а молекула ПФД имеет более симметричное строение и ее распределение заряда может привести к тому, что молекула в целом не будет так активна, как молекула И. В следствие чего дипольный момент ПДФ в 13 раз ниже дипольного момента И, поэтому И более активно взаимодействует с депрессором, тем самым подавляя его эффективность в отношении н-парафинов.

Также наиболее сильное влияние И на эффективность действия ДП может быть связано с его лучшей растворимостью в масляных веществах, чем ПФД. Используемые соединения азота находятся в твердом состоянии, поэтому значения температуры плавления влияют на их растворимость. Температура плавления И на 93,5 ℃ ниже

температуры плавления ПФД, что говорит о наиболее легкой его растворимости в исследуемом топливе.

Представленные результаты по отрицательному влиянию гетероатомных соединений серы и азота на эффективность действия ДП напрямую коррелирующему с их полярностью свидетельствует в пользу адсорбционного механизма действия ДП на этапах формирования и упрочнения парафинового каркаса (Рисунок 5.6 в).

4.3.4 Результаты определения низкотемпературных свойств отдельных композиций дизельное топливо/депрессорная присадка/гетероатомные соединения

Согласно методикам, представленным в разделе 3.4.2, были определены низкотемпературные свойства выборочных композиций ДТ с присадками и гетероатомными соединениями. Для более четкого выявления закономерностей влияния добавления гетероатомных соединений на эффективность действия ДП общее содержание серы и азота в отдельных композициях было увеличено в 10 раз (обозначены ×10). Полученные данные представлены в Таблице 4.22.

Таблица 4.22 – Низкотемпературные свойства композиций ДТ с ДП и увеличенной концентрацией гетероатомных соединений

Композиция	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С
ЯМ-5+D1+ДБТ×10	-34	-51	-52
ЯМ-6+R1+ДМДБТ×10	-21	-44	-50
ЯМ-6+R1+ПФД×10	-20	-36	-50
ЯМ-6+D1+ПФД×10	-18	-42	-48
ЯМ-5+D1+ПФД×10	-30	-44	-50

Исходя из Таблицы 4.22 видно, что увеличение концентрации добавляемых гетероатомных соединений в 10 раз, практически не влияет на эффективность действия ДП в отношении Тп и Тз. Однако, для ПТФ, в большинстве случаев, негативный эффект, оказываемый добавлением гетероатомных соединений серы и азота при увеличении их концентрации в 10 раз усиливается. Что подтверждает сделанные ранее выводы о негативном влиянии гетероатомных соединений серы и азота на эффективность действия ДП.

Согласно требованиям, представленным в [11], по значениям ПТФ исследуемые композиции, соответствуют летней, межсезонной и зимней маркам ДТ, за исключением композиций ЯМ-5+D1+ДБТ×10, которая соответствует всем маркам ДТ.

4.4 Закономерности влияния содержания ароматических углеводородов на эффективность действия депрессорных присадок

4.4.1 Результаты определения низкотемпературных свойств образцов дизельного топлива и его композиций с депрессорными присадками

Согласно методикам, представленным в разделе 3.4.2, были определены низкотемпературные свойства композиций ДТ с ДП. Полученные результаты представлены в Таблице 4.23.

Таблица 4.23 – Низкотемпературные свойства образцов ДТ и композиций с ДП

Образец	Тп, ℃	ПТФ, ℃	Тз, ℃
ВИУ-1	2	2	-7
ВИУ-1+J	1	-2	-35
ВИУ-4	-4	-5	-11
ВИУ-4+J	-5	-7	-34
ЯМ-11	-36	-49	-51
ЯМ-11+D1	-36	-52	-54

Исходя из Таблицы 4.23 видно, что добавление ДП улучшает все низкотемпературные свойства образцов ДТ. При этом низкотемпературные свойства образца ВИУ-1 в большей степени. Вместе с тем, согласно требованиям, представленным в [11] видно, что по значениям ПТФ композиция ЯМ-11 с ДП по-прежнему соответствует арктической марке, композиция прямогонного ВИУ-4 с ДП по-прежнему соответствует только летней марке ДТ, а композиция с ВИУ-1 по-прежнему не соответствует ни одной из марок ДТ. Для образцов ДТ ВИУ-1 и ВИУ-4 актуален поиск способов повышения эффективности действия ДП.

4.4.2 Результаты определения низкотемпературных свойств композиций дизельное топливо/депрессорные присадки/ароматические углеводороды

Согласно методикам, представленным в разделе 4.3.2, были определены низкотемпературные свойства композиций ДТ с ДП и ароматическими углеводородами (Т и ТЛ). Полученные данные представлены в Таблицах 4.24 и 4.25.

Таблица 4.24 – Низкотемпературные свойства композиций ДТ и ДП с Т

Композиция	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С
ВИУ-1+J+1 % Т	2	-2	-33
ВИУ-1+J+3 % Т	1	-2	-33
ВИУ-1+J+5 % Т	0	-5	-33
ВИУ-1+J+10 % Т	0	-5	-35
ВИУ-4+J+1 % Т	-5	-8	-26
ВИУ-4+J+3 % Т	-5	-8	-27
ВИУ-4+J+5 % Т	-6	-10	-36
ВИУ-4+J+10 % Т	-7	-11	-38

Исходя из Таблицы 4.24 видно, что по значениям ПТФ согласно требованиям, представленным в [11], летней марке ДТ соответствуют только композиции ВИУ-1+J+5 % Т и ВИУ-1+J+10 % Т. Композиции ВИУ-1+J+1 % Т и ВИУ-1+J+3 % Т не соответствуют ни одной из марок ДТ. Все композиции ВИУ-4 с депрессором и толуолом соответствуют летней марке ДТ.

Таблица 4.25 – Низкотемпературные свойства композиций ДТ и ДП с ТЛ

Композиция	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С
ВИУ-1+J+1 % ТЛ	3	0	-28
ВИУ-1+J+3 % ТЛ	3	-1	-30
ВИУ-1+J+5 % ТЛ	3	-2	-34
ВИУ-1+J+10 % ТЛ	3	-4	-36
ВИУ-4+J+1 % ТЛ	-5	-7	-34
ВИУ-4+J+3 % ТЛ	-5	-11	-34
ВИУ-4+J+5 % ТЛ	-6	-11	-34
ВИУ-4+J+10 % ТЛ	-6	-18	-34

Исходя из Таблицы 4.25 и требований, представленных в [11], видно, что композиции ВИУ-1 с депрессором и тетралином не соответствуют ни одной из марок ДТ. Также видно, что межсезонной марке ДТ соответствует только смесь ВИУ-4+J+10 % ТЛ, а композиции ВИУ-4 с депрессором и содержанием тетралина 1, 3 и 5 % об. соответствуют летней марке ДТ.

Из результатов, представленных в Таблицах 4.24, 4.25 видно, что добавление толуола и тетралина в любой концентрации практически не влияет на эффективность действия присадки в отношении Тп (изменение на ±1-2 °С, что в пределах погрешности метода измерения). Следовательно, дальнейший анализ влияния добавления индивидуальных углеводородов на эффективность действия присадки в отношении Тп нецелесообразен.

Также видно, что добавление толуола к образцу ВИУ-1 с присадкой незначительно снижает эффективность действия присадки в отношении Тз (максимум на 2 °С), а также усиливает эффективность действия присадки в отношении ПТФ (максимум на 3 °С). Добавление толуола к образцу ВИУ-4 с присадкой усиливает эффективность действия присадки в отношении ПТФ (максимум на 4 °С). В отношении Тз добавление толуола в малых концентрациях снижает эффективность действия присадки (максимум на 8 °С), однако увеличение концентрации добавляемого толуола приводит к усилению эффективности действия присадки (максимум на 4 °С).

Также видно, что добавление тетралина к образцу ВИУ-1 с присадкой в концентрации 1-5 % об. снижает эффективность действия присадки для всех низкотемпературных свойств. Добавление тетралина в концентрации 10 % об. приводит

к незначительному усилению эффективности действия присадки в отношении ПТФ и Тз (1-2 °С). При добавлении тетралина к образцу ВИУ-4 с присадкой наблюдается усиление эффективности действия присадки в отношении ПТФ (максимум на 11 °С). В отношении Тз добавление тетралина не оказывает влияния на эффективность действия депрессора.

4.4.3 Анализ влияния концентрации добавляемых ароматических углеводородов на эффективность действия депрессорной присадки

Зависимости изменения низкотемпературных свойств композиций ВИУ-1/ВИУ-4+J+T относительно свойств композиций ВИУ-1/ВИУ-4+J от концентрации добавляемого толуола представлены на Рисунках 4.4, 4.5.

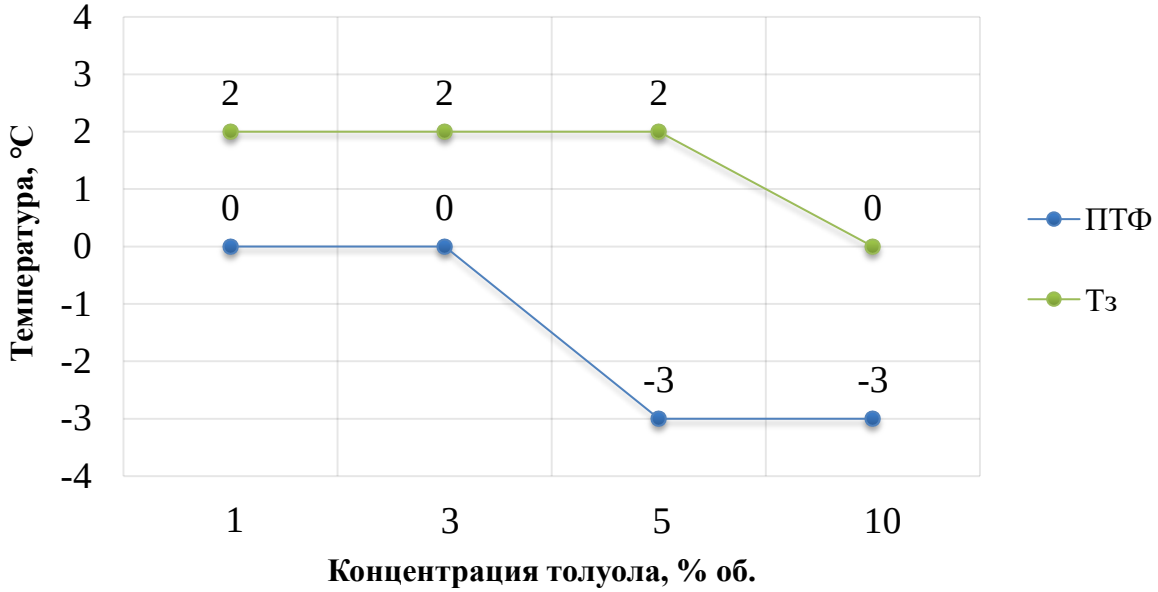


Рисунок 4.4 – Изменение низкотемпературных свойств композиций ВИУ-1+J+T относительно свойств композиции ВИУ-1+J в зависимости от концентрации добавляемого толуола

Из Рисунка 4.4 видно, что увеличение концентрации снижает негативный эффект добавления толуола на эффективность действия присадки в отношении ПТФ и Тз. При увеличении концентрации толуола до 5 % об. наблюдается усиление эффективности действия присадки в отношении ПТФ.

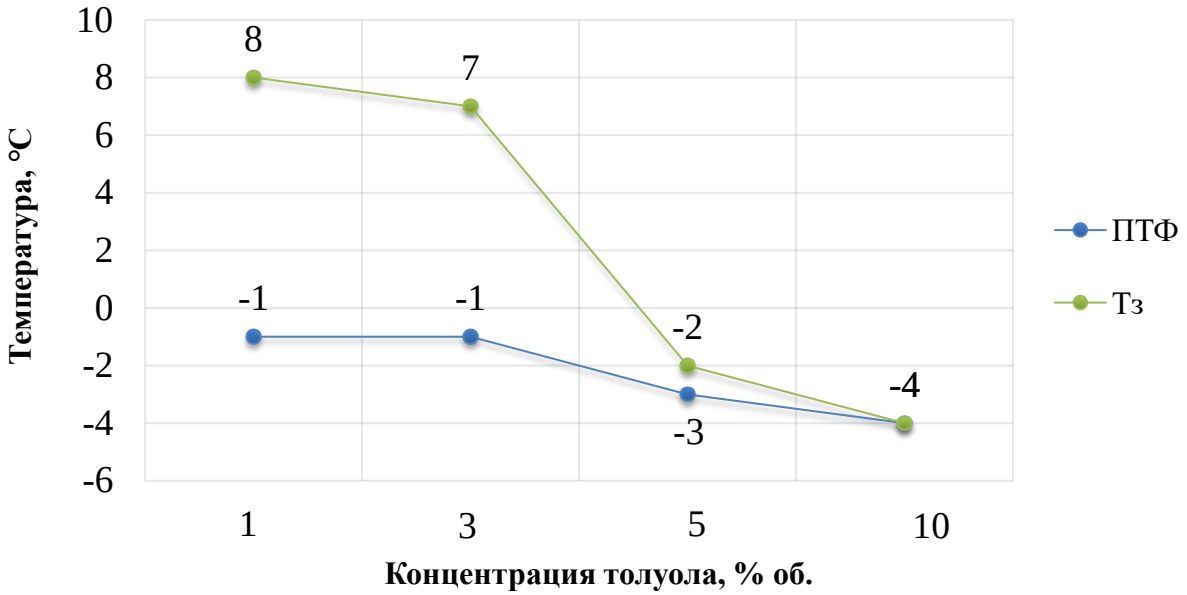


Рисунок 4.5 – Изменение низкотемпературных свойств композиций ВИУ-4+J+Т относительно свойств композиции ВИУ-4+J в зависимости от концентрации добавляемого толуола

Из Рисунка 4.5 видно, что для композиции ВИУ-4+J наблюдается аналогичная тенденция, только в данном случае добавление толуола в концентрациях 5-10 % об. позволяет перейти от негативного к положительному эффекту добавления толуола на эффективность действия присадки в отношении Тз.

Зависимости изменения низкотемпературных свойств композиций ВИУ-1/ВИУ-4+J+ТЛ относительно свойств композиций ВИУ-1/ВИУ-4+J от концентрации добавляемого тетралина представлены на Рисунках 4.6, 4.7.

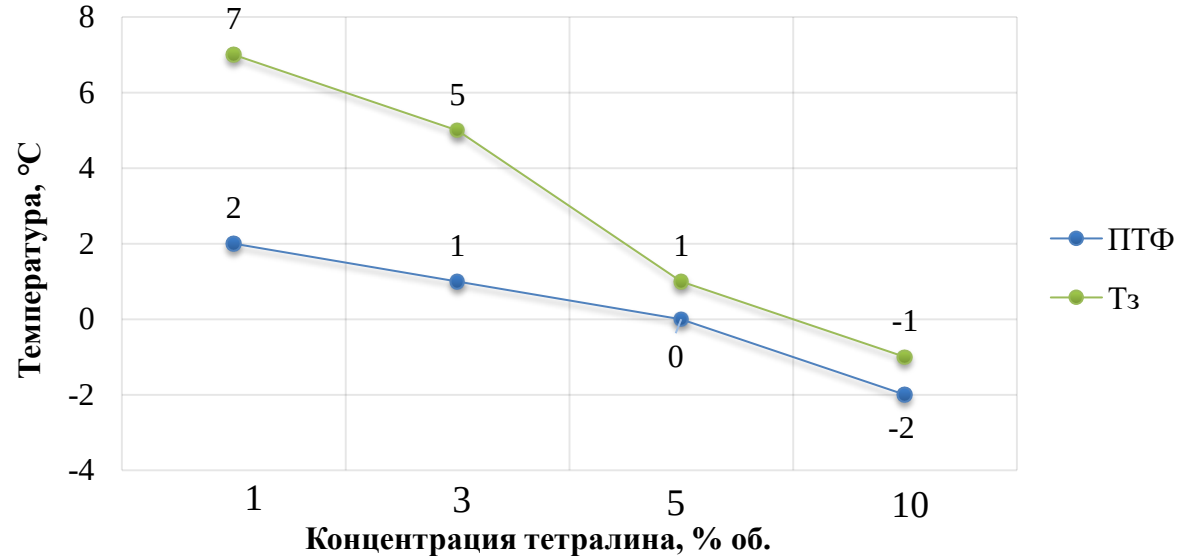


Рисунок 4.6 – Изменение низкотемпературных свойств композиций ВИУ-1+J+ТЛ относительно свойств композиции ВИУ-1+J в зависимости от концентрации добавляемого тетралина

Из Рисунка 4.6 видно, что увеличение концентрации до 10 % об. позволяет перейти от негативного к положительному эффекту добавления тетралина на эффективность действия присадки в отношении как ПТФ, так и Тз.

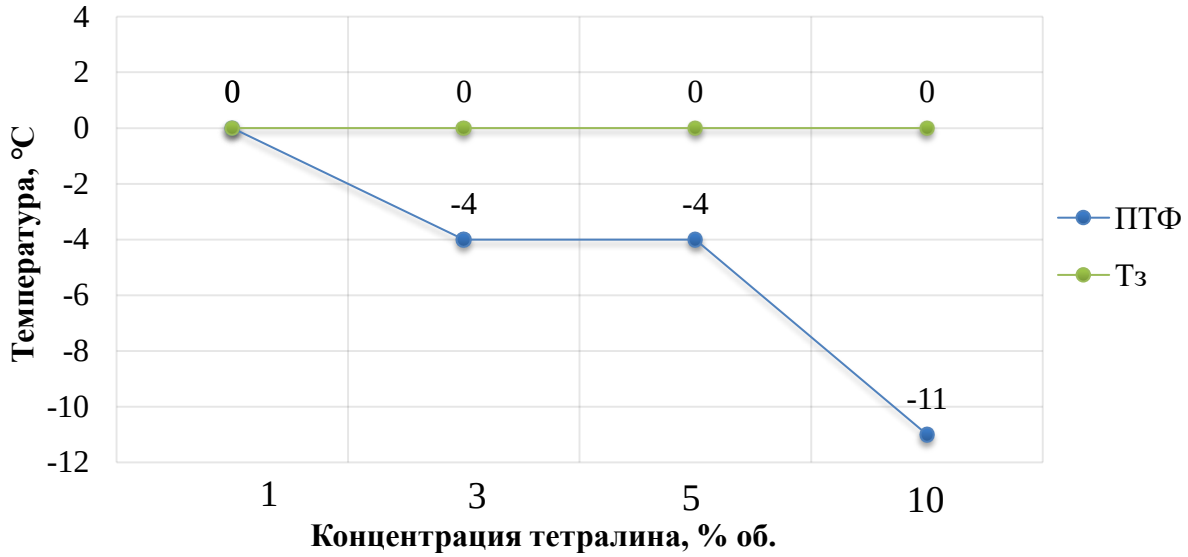


Рисунок 4.7 – Изменение низкотемпературных свойств композиций ВИУ-4+J+ТЛ относительно свойств композиции ВИУ-4+J в зависимости от концентрации добавляемого тетралина

Из Рисунка 4.7 видно, что увеличение концентрации усиливает положительный эффект добавления тетралина на эффективность действия присадки в отношении ПТФ и не оказывает влияния на эффективность действия присадки в отношении Тз.

Таким образом, можно видеть, что добавление ароматических углеводородов (толуола, тетралина) в небольших концентрациях (1-3 % об.) приводит к снижению эффективности действия ДП. При увеличении концентрации добавляемых ароматических углеводородов до 10 % об. негативный эффект снижается и переходит в положительный, что вызвано хорошими низкотемпературными свойствами ароматических углеводородов, а также их растворяющей способностью как по отношению к присадке, так и по отношению к н-парафинам.

Снижение эффективности действия присадки при добавлении ароматических углеводородов в небольших концентрациях объясняется механизмом действия депрессоров – молекулы присадки адсорбируются на поверхности кристаллов н-парафинов, останавливая их рост. При наличии в композиции полярных ароматических углеводородов, молекулы присадки будут адсорбироваться на их поверхности, не оказывая необходимый эффект на рост кристаллов н-парафинов (Рисунок 5.6 в).

Кроме того, можно видеть, что добавление толуола в небольших концентрациях оказывает более выраженный негативный эффект на эффективность действия присадки

в отношении низкотемпературных свойств образца ВИУ-4 по сравнению с образцом ВИУ-1, что связано с более высоким содержанием в составе образца ВИУ-4 ароматических углеводородов. Введение дополнительных ароматических углеводородов еще сильнее оттягивает молекулы присадки от действия на зарождающиеся кристаллы н-парафинов. Данный вывод также объясняет, почему не удается добиться усиления эффективности действия присадки в отношении Тз образца ВИУ-4 при увеличении концентрации добавляемого тетралина до 10 % об. (Рисунок 4.7).

Также можно видеть, что добавление тетралина оказывает более выраженный негативный эффект на эффективность действия депрессора чем добавление толуола (положительные ПТФ и Тз образца ВИУ-1 при добавлении небольших концентраций тетралина, отсутствие снижения Тз образца ВИУ-4 даже при добавлении 10 % об. тетралина).

Наблюдаемый эффект объясняется разницей в полярности данных соединений. Для дальнейшего анализа с использованием методики, представленной в разделе 3.4.2, была определена полярность исследуемых толуола и тетралина. Согласно результатам расчета дипольный момент толуола составляет 0,37 Д, а тетралина – 0,52 Д.

Можно видеть, что дипольный момент тетралина почти в 2 раза выше дипольного момента толуола, из-за чего тетралин более активно взаимодействует с депрессором, тем самым подавляя его эффективность в отношении парафинов нормального строения.

Таким образом, показано, что высокое содержание ароматических и углеводородов в составе ДТ, будет снижать эффективность действия добавляемых депрессорных присадок. Представленные результаты по отрицательному влиянию ароматических углеводородов на эффективность действия ДП напрямую коррелирующему с их полярностью свидетельствует в пользу адсорбционного механизма действия ДП на этапах формирования и упрочнения парафинового каркаса.

4.5 Закономерности влияния содержания н-парафиновых углеводородов на эффективность действия депрессорных присадок

4.5.1 Результаты определения низкотемпературных свойств композиций образцы прямогонного дизельного топлива/ депрессорные присадки/н-парафиновые углеводороды

Согласно методикам, представленным в разделе 3.4.2, были определены низкотемпературные свойства композиций ДТ с ДП и н-парафиновыми углеводородами (Ц, ГД, ГЗ, Д). Полученные данные представлены в Таблицах 4.26-4.29. Результаты определения низкотемпературных свойств образцов ДТ и их композиций с ДП J были представлены ранее в Таблица 4.23.

Таблица 4.26 – Низкотемпературные свойства композиций ДТ и ДП с Ц

Композиция	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С
ВИУ-1+J+1 % Ц	2	-1	-33
ВИУ-1+J+3 % Ц	2	-1	-26
ВИУ-1+J+5 % Ц	1	-1	-25
ВИУ-1+J+10 % Ц	0	-3	-19
ВИУ-4+J+1 % Ц	-5	-10	-30
ВИУ-4+J+3 % Ц	-5	-11	-27
ВИУ-4+J+5 % Ц	-5	-11	-19
ВИУ-4+J+10 % Ц	-6	-13	-13

Исходя из Таблицы 4.26 и требований, представленных в [11], видно, что композиция ВИУ-1 с депрессором и Ц по значениям ПТФ не соответствуют ни одной из марок ДТ, все композиции ВИУ-4 соответствуют летней марке топлива.

Добавление цетана к композиции образца ВИУ-1 с присадкой снижает эффективность действия присадки в отношении Тз (максимум на 16 °С) и практически не оказывает влияния на эффективность действия присадки в отношении ПТФ (±1 °С). Добавление цетана к образцу ВИУ-4 с депрессором снижает эффективность действия присадки в отношении Тз (максимум на 21 °С) и усиливает эффективность действия присадки в отношении ПТФ (максимум на 6 °С).

Таблица 4.27 – Низкотемпературные свойства композиций ДТ и ДП с ГД

Композиция	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С
ВИУ-1+J+1 % ГД	2	-3	-34
ВИУ-1+J+3 % ГД	0	-3	-26
ВИУ-1+J+5 % ГД	0	-5	-20
ВИУ-1+J+10 % ГД	0	-7	-14
ВИУ-4+J+1 % ГД	-4	-8	-28
ВИУ-4+J+3 % ГД	-5	-10	-24
ВИУ-4+J+5 % ГД	-6	-11	-18
ВИУ-4+J+10 % ГД	-7	-13	-14

Согласно данным, представленным в Таблице 4.27 и требованиям, представленным в [11], видно, что летней марке ДТ соответствуют композиции ВИУ-1+J+5 % ГД, ВИУ-1+J+10 % ГД, а также все композиции ВИУ-4 с депрессором и гептадеканом. Ни одной из марок ДТ не соответствуют композиции ВИУ-1 с депрессором и содержанием гептадекана в количестве 1 и 3 % об.

Добавление гептадекана к образцам ВИУ-1 и ВИУ-4 с депрессором усиливает эффективность действия присадки в отношении ПТФ (максимум на 5 °С и 16 °С соответственно) и снижает эффективность действия присадки в отношении Тз (максимум на 21 °С и 20 °С соответственно).

Таблица 4.28 – Низкотемпературные свойства композиций ДТ и ДП с ГЗ

Композиция	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С
ВИУ-1+J+1 % ГЗ	1	-7	-34
ВИУ-1+J+3 % ГЗ	2	-8	-35
ВИУ-1+J+5 % ГЗ	4	-3	-38
ВИУ-1+J+10 % ГЗ	10	-3	4
ВИУ-4+J+1 % ГЗ	-5	-12	-11
ВИУ-4+J+3 % ГЗ	-2	-8	-5
ВИУ-4+J+5 % ГЗ	1	-2	0
ВИУ-4+J+10 % ГЗ	7	6	5

Исходя из Таблицы 4.28 видно, что по значениям ПТФ согласно требованиям, представленным в [11], композиции ВИУ-1+4+J+5 % ГЗ и ВИУ-1+4+J+10 % ГЗ не соответствуют ни одной из марок ДТ. Композиции ВИУ-1 и ВИУ-4 с депрессором и содержанием ГЗ в количестве 1 и 3 % об. соответствуют летней марке ДТ.

Добавление генейкозана к образцу ВИУ-1 с присадкой усиливает эффективность действия присадки в отношении ПТФ (максимум на 6 °С). В отношении Тз добавление генейкозана в концентрации 5 % об. усиливает эффективность действия присадки (на 3 °С); в концентрациях 1-3 % об. практически не оказывает эффекта; в концентрации 10 % об. приводит к значительному снижению эффективности действия присадки (на 39 °С). Добавление генейкозана к композиции образца ВИУ-4 с присадкой снижает эффективность действия депрессора в отношении Тз (максимум на 39 °С). В отношении ПТФ добавление генейкозана в концентрациях 1-3 % об. усиливает эффективность действия присадки (максимум на 5 °С); в концентрациях 5-10 % об. снижает эффективность действия присадки (максимум на 13 °С).

Таблица 4.29 – Низкотемпературные свойства композиций ДТ и ДП с Д

Композиция	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С
ВИУ-1+J+1 % Д	-1	-4	-42
ВИУ-1+J+3 % Д	3	-4	-42
ВИУ-1+J+5 % Д	2	2	-37
ВИУ-1+J+10 % Д	12	10	5
ВИУ-4+J+1 % Д	-4	-10	-9
ВИУ-4 +J+3 % Д	3	-2	0
ВИУ-4 +J+5 % Д	5	0	2
ВИУ-4 +J+10 % Д	11	6	5

Согласно данным, представленным в Таблице 4.29 и требованиям, представленным в [11], видно, что только композиция ВИУ-4 с депрессором при добавлении Д в количестве 10 % об соответствует летней марке ДТ. Остальные полученные композиции не соответствуют ни одной из марок топлива.

Добавление докозана к образцу ВИУ-1 с присадкой в концентрациях 1-3 % об. слабо усиливает эффективность действия присадки в отношении ПТФ (максимум на 2 °С);

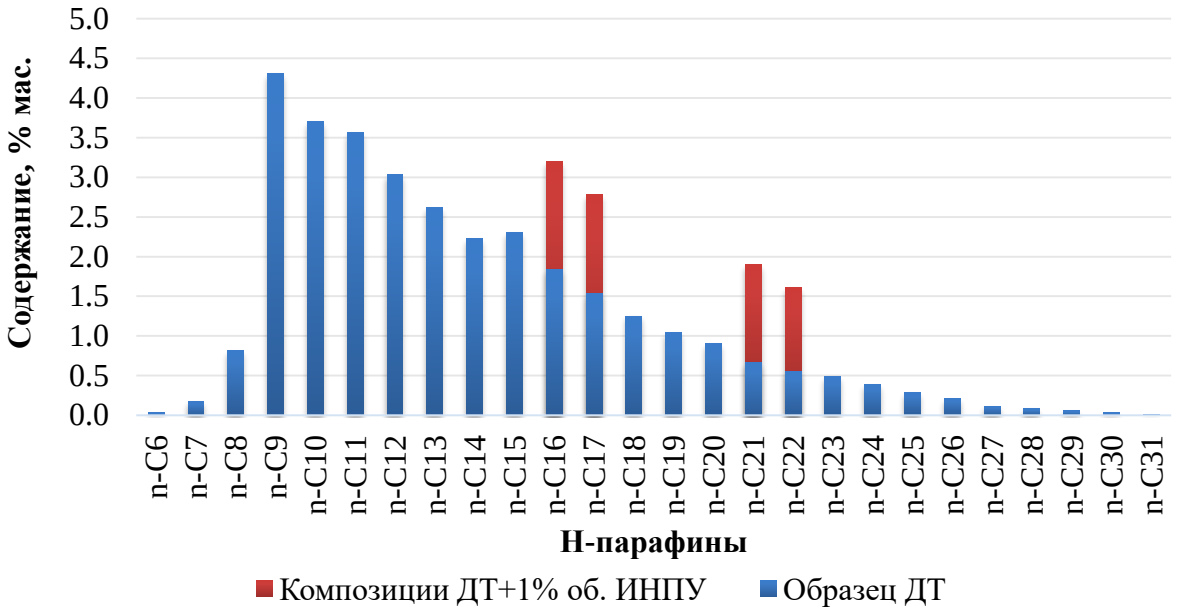
в концентрациях 5-10 % об. снижает эффективность действия присадки (максимум на 12 °С). В отношении Тз добавление докозана в концентрациях 1-5 % об. усиливает эффективность действия присадки (максимум на 7 °С); в концентрации 10 % об. снижает эффективность действия присадки (на 40 °С).

Добавление докозана к образцу ВИУ-4 с депрессором в отношении Тз снижает эффективность действия присадки (максимум на 39 °С). В отношении ПТФ добавление докозана снижает эффективность действия присадки (максимум на 13 °С) во всех концентрациях кроме 1 % об. (повышение эффективности действия на 3 °С).

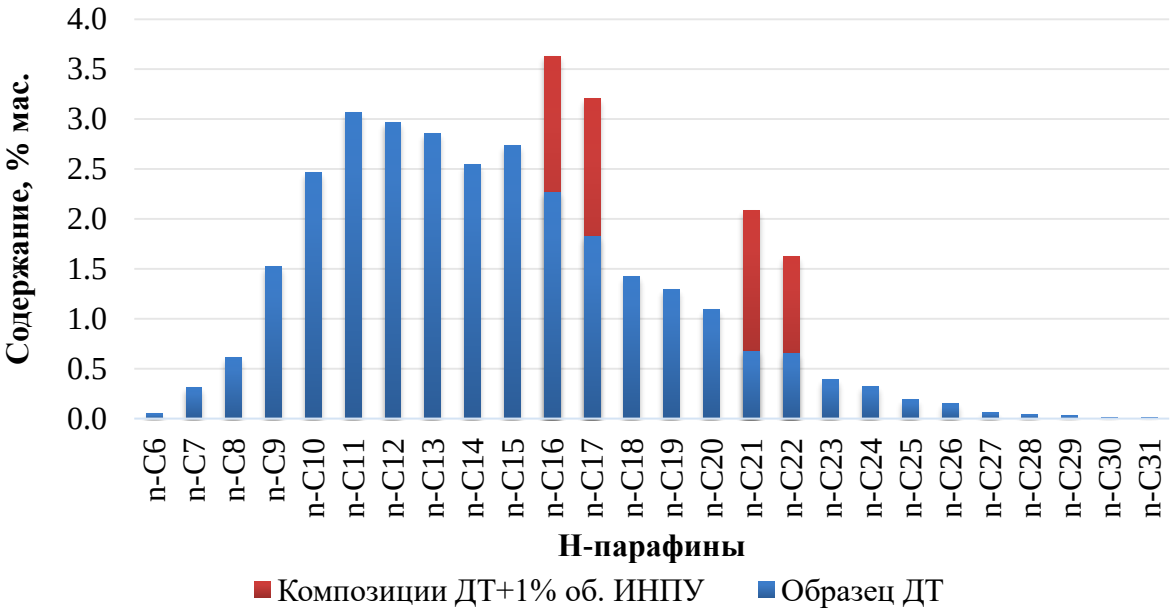
Также, исходя из Таблиц 4.26-4.29 видно, что добавление цетана и гептадекана в любой концентрации практически не влияет на эффективность действия присадки в отношении Тп (изменение на ±1-2 °С, что в пределах погрешности метода измерения). Добавление генейкозана и докозана приводит к ухудшению Тп, что объясняется неудовлетворительными низкотемпературными свойствами данных углеводородов, т.к. в нормальных условиях они находятся в твердом состоянии. Следовательно, дальнейший анализ влияния добавления ИНПУ на эффективность действия присадки в отношении Тп нецелесообразен.

4.5.2 Парафиновые профили композиций прямогонного дизельного топлива с н-парафинами

Парафиновые профили композиций образцов ДТ с ИНПУ в разных концентрациях представлены на Рисунках 4.8-4.11.



а)

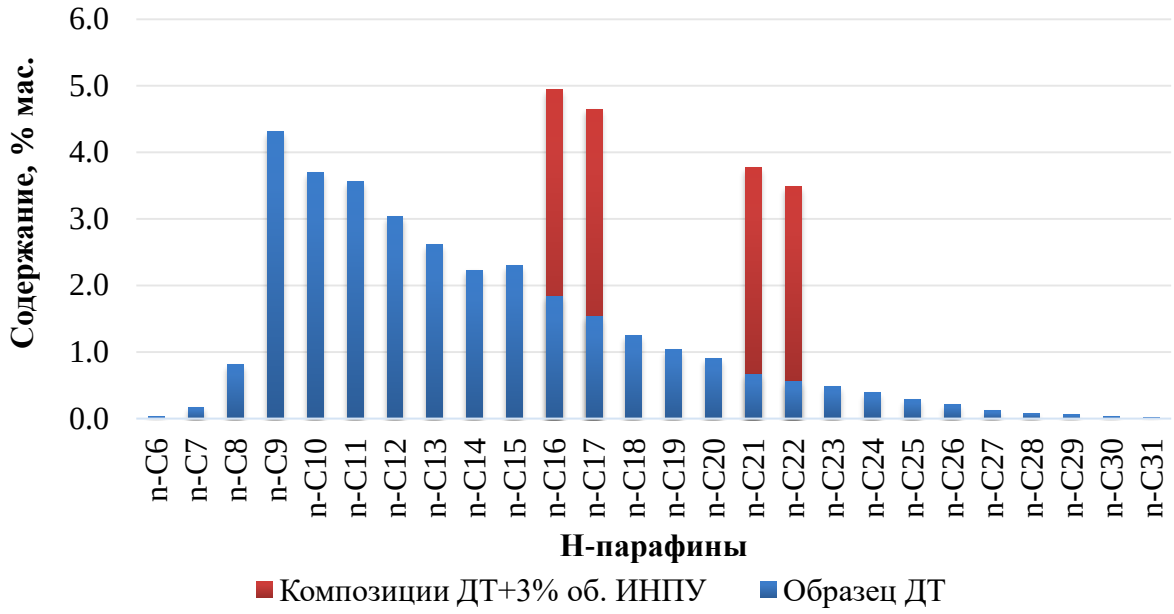


б)

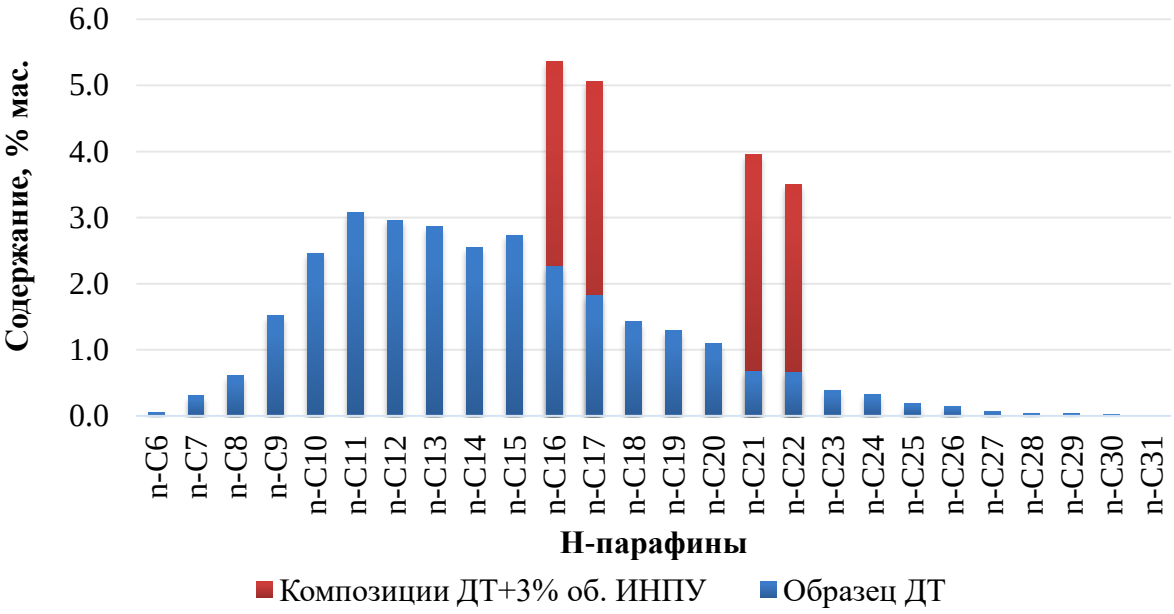
Рисунок 4.8 – Парафиновый профиль образцов ДТ при добавлении ИНПУ в концентрации 1 % об.: а) – ВИУ-1, б) – ВИУ-4

Согласно Рисунку 4.8, видно, при добавлении ИНПУ в концентрации 1 % об. в образец ВИУ-1 максимум распределения сохраняется в области н-парафинов с числом атомов углерода, находящимся в диапазоне 9÷11, следовательно, в данной серии смесей преобладают легкие н-парафины. Для смесей с добавлением тяжелых ИНПУ наблюдается значительный рост содержания Ц и ГД.

При добавлении ИНПУ в образец ВИУ-4 содержание Ц и ГД возрастает значительно, превосходя исходный максимум распределения, о чем свидетельствуют характерные пики. Для композиций с добавлением тяжелых ИНПУ в той же концентрации максимум распределения сохраняется, однако содержание ГЗ и Д близится к нему, что говорит о заметном сокращении соотношения легких и тяжелых н-парафинов относительно исходного образца ВИУ-4.



а)



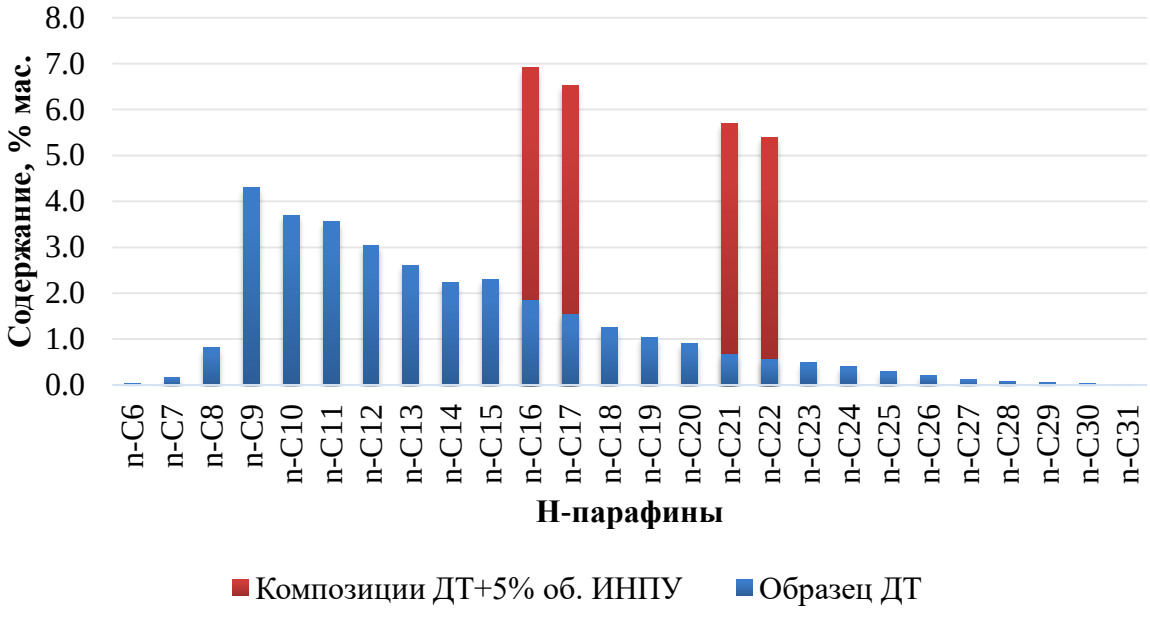
б)

Рисунок 4.9 – Парафиновый профиль образцов ДТ при добавлении ИНПУ в концентрации 3 % об.: а) – ВИУ-1, б) – ВИУ-4

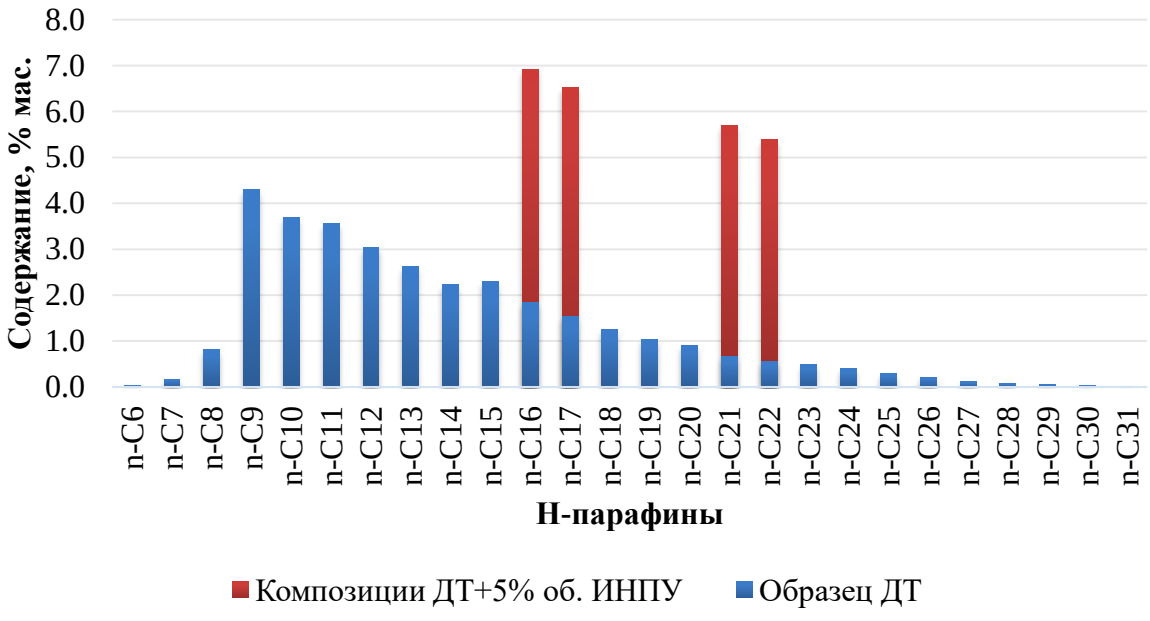
Согласно Рисунку 4.9, при добавлении ИНПУ в концентрации 3 % об. в образец ВИУ-1 наблюдается смещение максимума распределения в область Ц и ГД. Содержание ГЗ и Д заметно увеличивается, однако не превышает исходный максимум распределения.

Для образца ВИУ-4 наблюдается значительное изменение состава образца ДТ, на что указывают пики по каждому добавленному компоненту. Так, композиции с добавлением Ц и ГД характеризуются крайне высоким содержанием легких н-парафинов относительно тяжелых, при этом для композиций с добавлением ГЗ и Д наблюдается еще

большее сокращение соотношения легких и тяжелых н-парафинов относительно исходного образца ВИУ-4.

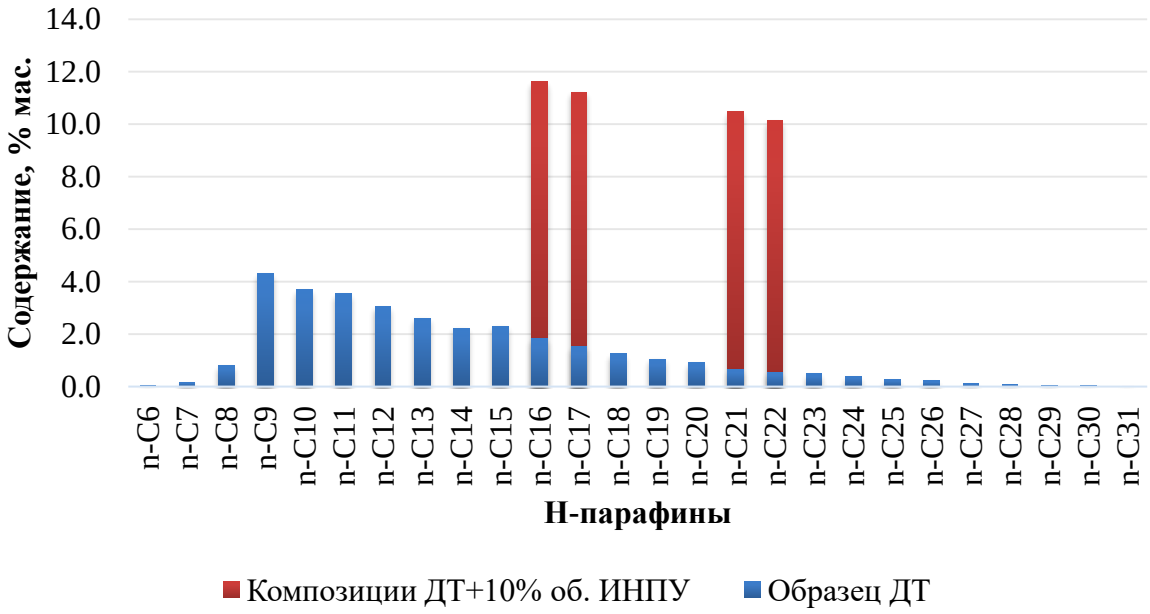


а)

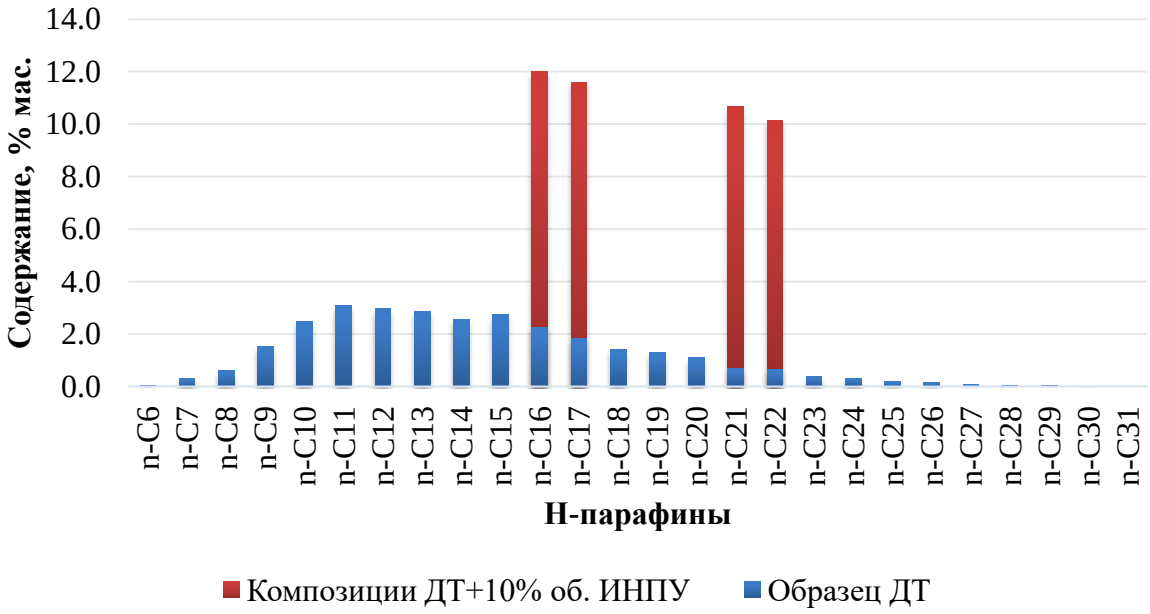


б)

Рисунок 4.10 – Парафиновый профиль образцов ДТ при добавлении ИНПУ в концентрации 5 % об.: а) – ВИУ-1, б) – ВИУ-4



а)



б)

Рисунок 4.11 – Парафиновый профиль образцов ДТ при добавлении ИНПУ в концентрации 10 % об.: а) – ВИУ-1, б) – ВИУ-4

Согласно Рисункам 4.10-4.11, при добавлении ИНПУ в концентрации 5 и 10 % об. также наблюдается значительное изменение состава образцов ДТ. Так, соотношение легких и тяжелых н-парафинов в сравнении с исходными образцами ДТ является максимальным для композиций с добавлением Ц и ГД и минимальным для композиций с добавлением ГЗ и Д.

4.5.3 Анализ влияния длины углеводородной цепи добавляемых н-парафиновых углеводородов на эффективность действия депрессорной присадки

Зависимости изменения низкотемпературных свойств композиций ВИУ-1/ВИУ-4+J+ИНПУ относительно свойств композиций ВИУ-1/ВИУ-4+J от длины углеводородной цепи добавляемых н-парафинов представлены на Рисунках 4.12-4.15.

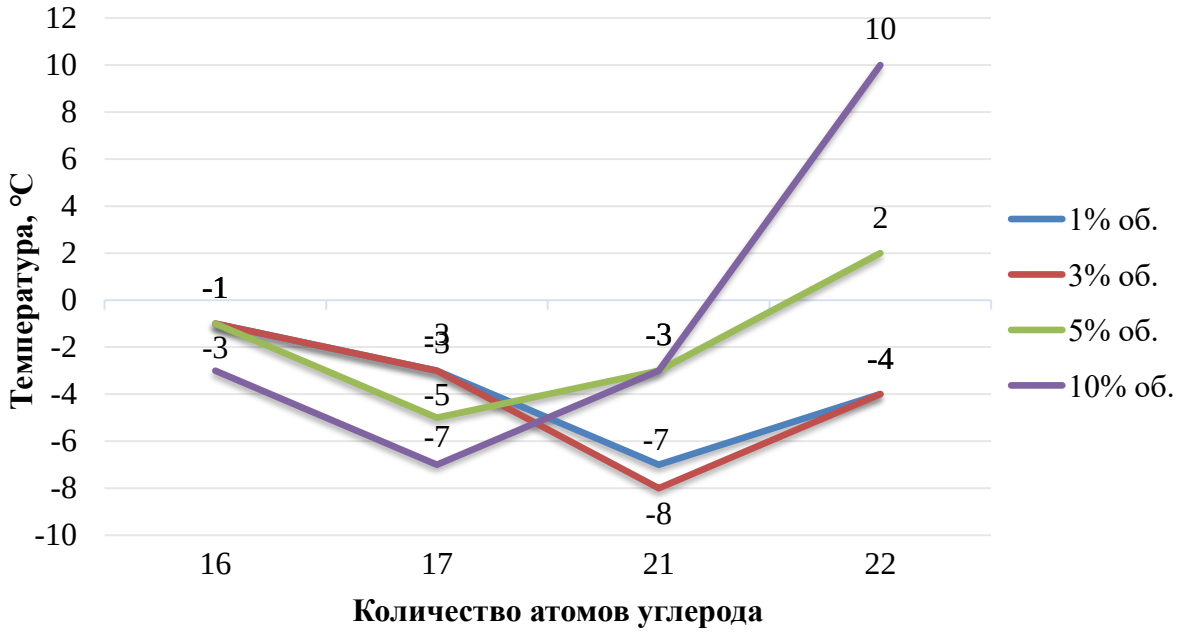


Рисунок 4.12 – Изменение ПТФ композиций ВИУ-1+J+ИНПУ относительно композиции ВИУ-1+J в зависимости от длины углеводородной цепи добавляемых н-парафинов

Исходя из Рисунка 4.12 видно, что в отношении ПТФ добавление к композиции образца ВИУ-1 с депрессором:

- цетана – практически не оказывает влияния на эффективность действия присадки;
- гептадекана – улучшает эффективность действия присадки, причем при увеличении концентрации гептадекана положительный эффект усиливается;
- генейкозана – улучшает эффективность действия присадки, однако при увеличении концентрации генейкозана положительный эффект снижается;
- докозана – в малых концентрациях улучшает эффективность действия присадки, а при увеличении концентрации докозана положительный эффект переходит в отрицательный.

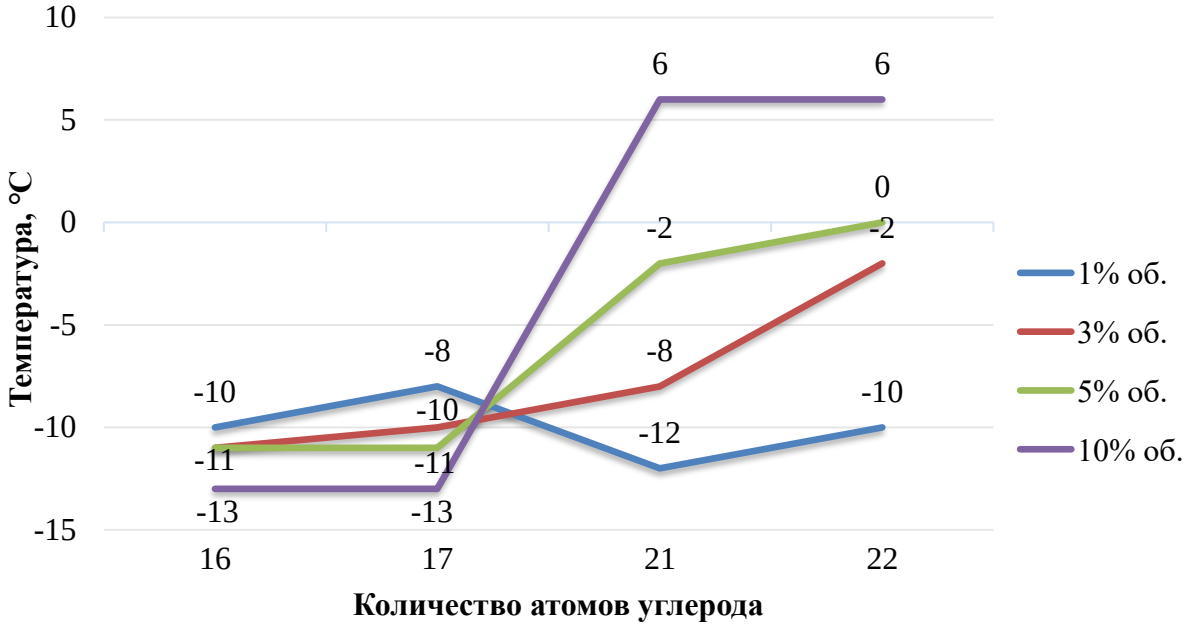


Рисунок 4.13 – Изменение ПТФ композиций ВИУ-4+J+ИНПУ
относительно композиции ВИУ-4+J
в зависимости от длины углеводородной цепи добавляемых н-парафинов

Исходя из Рисунка 4.13 видно, что в отношении ПТФ добавление к композиции образца ВИУ-4 с депрессором:

- цетана – улучшает эффективность действия присадки, причем с увеличением концентрации цетана данный эффект усиливается;
- генейкозана – улучшает эффективность действия присадки, однако при увеличении концентрации генейкозана положительный эффект переходит в отрицательный.
- гептадекана и докозана – тенденции аналогичны, описанным для образца ДТ ВИУ-1.

Более выраженное влияние добавления н-парафиновых углеводородов на эффективность действия присадки в отношении ПТФ образца ВИУ-4, по сравнению с образцом ВИУ-1, объясняется, вероятно, более легким составом образца ВИУ-4 (Таблица 4.2) и меньшим содержанием в его составе н-парафиновых углеводородов (Таблица 4.3), что приводит к недостатку числа начальных центров кристаллизации, которые необходимы для запуска действия ДП, что также объясняет слабый эффект действия присадки на ПТФ образца ВИУ-4 без добавления н-парафинов. Добавление н-парафиновых углеводородов позволяет сформировать начальные центры кристаллизации и усилить действие ДП.

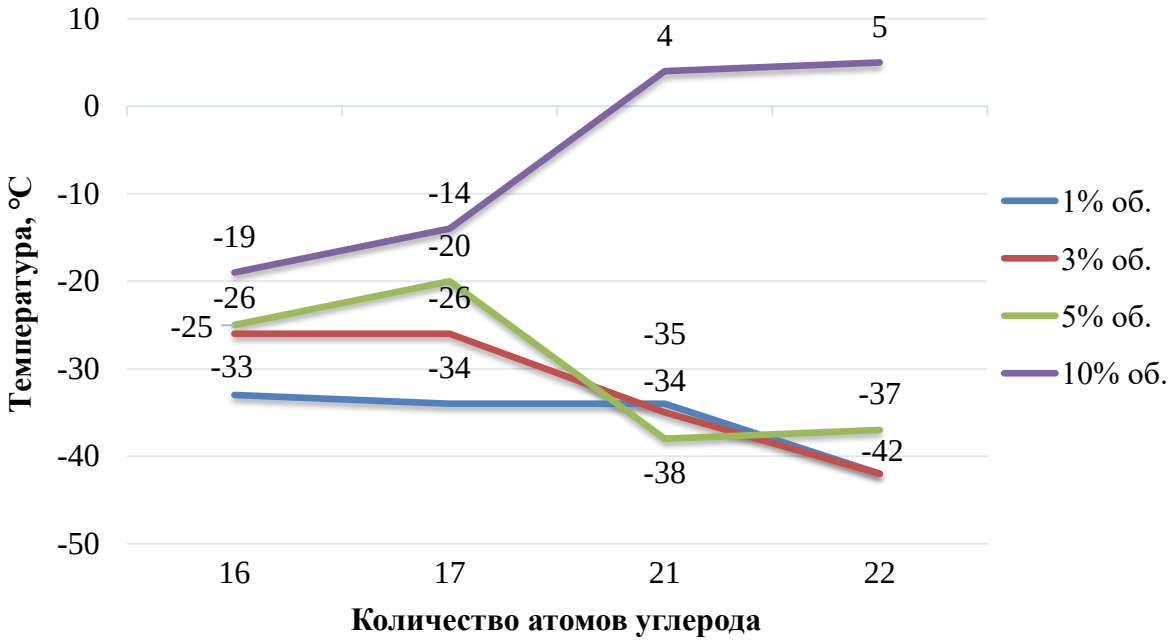


Рисунок 4.14 – Изменение Тз композиций ВИУ-1+J+ ИНПУ
относительно композиции ВИУ-1+J
в зависимости от длины углеводородной цепи добавляемых н-парафинов

Исходя из Рисунка 4.14 видно, что в отношении Тз добавление к композиции образца ВИУ-1 с депрессором:

- цетана и гептадекана – ухудшает эффективность действия присадки, причем при увеличении концентрации н-парафинов негативный эффект усиливается;
- генейкозана – улучшает эффективность действия присадки при увеличении концентрации генейкозана до 5 % об., при дальнейшем повышении концентрации генейкозана положительный эффект переходит в резко отрицательный;
- докозана – в малых концентрациях улучшает эффективность действия присадки, а при увеличении концентрации положительный эффект переходит в отрицательный.

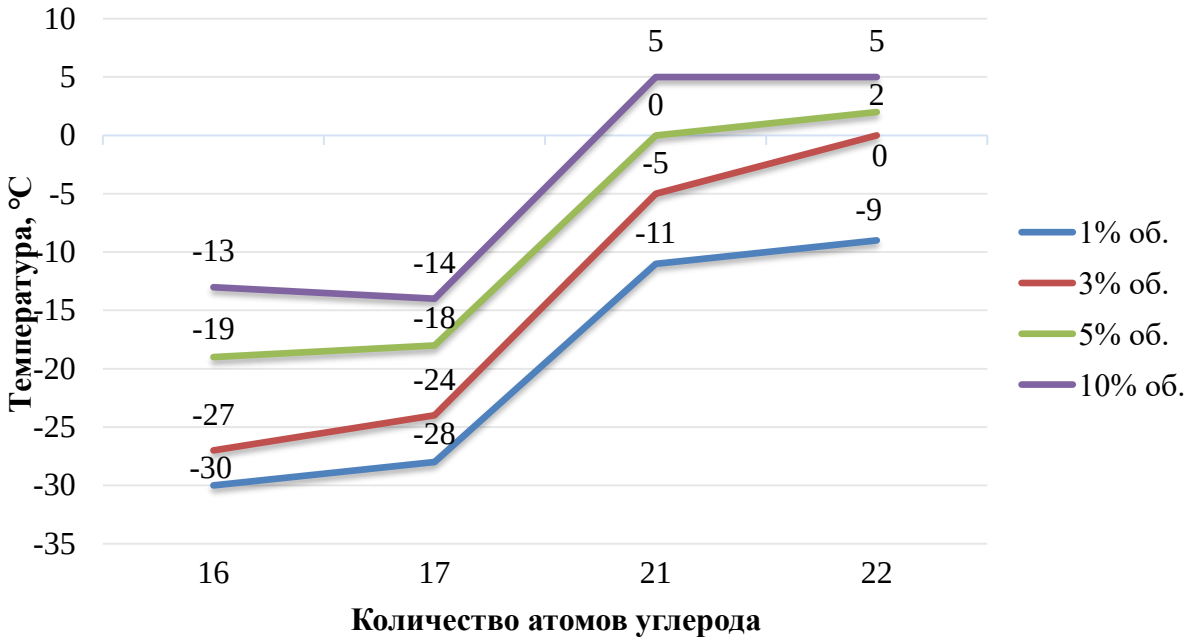


Рисунок 4.15 – Изменение Тз композиций ВИУ-4+J+ИНПУ
относительно композиции ВИУ-4+J
в зависимости от длины углеводородной цепи добавляемых н-парафинов

Исходя из Рисунка 4.15 видно, видно, что в отношении Тз добавление к композиции образца ВИУ-4 с депрессором всех углеводородов снижает эффективность действия депрессора, причем при увеличении концентрации добавляемых н-парафинов негативный эффект усиливается.

Более выраженный негативный эффект добавления н-парафинов на эффективность действия присадки в отношении Тз образца ВИУ-4 объясняется аналогично, наблюдаемому эффекту для ПТФ – не смотря на то, что формирование начальных центров кристаллизации за счет ввода дополнительных н-парафинов запускает действие присадки, останавливая рост кристаллов н-парафинов и позволяя топливу дольше фильтроваться, при дальнейшем снижении температуры избыточное число центров кристаллизации приведет к потере топливом подвижности и застыванию.

Можно видеть, что с увеличением длины углеводородной цепи, концентрация добавляемого н-парафина, позволяющая добиться наибольшего усиления эффективности действия ДП в отношении ПТФ, снижается. Так для цетана, оптимальной концентрацией для усиления эффективности действия присадки является концентрация 10 % об. (снижение ПТФ на 1 °С и 6 °С для ВИУ-1 и ВИУ-4 соответственно); для гептадекана аналогично 10 % об. (снижение ПТФ на 5 °С и 16 °С для ВИУ-1 и ВИУ-4 соответственно); для генейкозана 3 % об. для ВИУ-1 (снижение ПТФ на 6 °С) и 1 % об. для ВИУ-4 (снижение ПТФ на 5 °С); для докозана 1 % об. (снижение ПТФ на 2 °С и 3 °С для ВИУ-1

и ВИУ-4 соответственно). Для ВИУ-1 добавление генейкозана в концентрации 5 % об. и докозана в концентрации 1 % об. позволяет также усилить эффективность действия присадки в отношении Тз (на 3 °С и 7 °С соответственно).

Также можно видеть, что чем тяжелее и высокопарафинистее ДТ, тем более тяжелый н-парафин и большая его концентрация требуется для усиления эффективности действия ДП.

Исходя из данных Рисунков 4.12-4.15 можно сделать вывод, что легкие нормальные парафины в составе ДТ (на примере цетана) оказывают негативное влияние на эффективность действия депрессорных присадок, однако добавление более тяжелых н-парафинов (на примере гептадекана) позволяет повысить эффективность действия присадки. При дальнейшем утяжелении состава ДТ (добавлением генейкозана и докозана) также наблюдается положительное влияние на эффективность действия присадки, однако, только при небольших концентрациях.

Данный вывод находит подтверждение в механизме действия депрессорных присадок. Известно, что ДП может начать действовать только при появлении начальных центров кристаллизации. При добавлении тяжелых н-парафинов, их кристаллизация происходит в первую очередь, что дает присадке возможность начать действовать раньше, и тем самым эффективнее замедлить рост кристаллов и предотвратить застывание топлива (снизить Тз) (Рисунок 5.5 в). Однако при избыточном добавлении (например, в случае добавления 10 % об. докозана) присадка не способна оказать воздействие на все зарождающиеся кристаллы н-парафинов, что приводит к снижению эффективности ее действия. В случае же добавления наиболее тяжелых н-парафинов в больших концентрациях, негативное влияние на низкотемпературные свойства топлива обусловлено также крайне неудовлетворительными низкотемпературными свойствами данных соединений.

Представленные результаты по повышению эффективности действия ДП при добавлении тяжелых н-парафинов в небольших количествах свидетельствует в пользу нуклеационного механизма действия на этапе зарождения центров кристаллизации и старте действия ДП.

4.5.4 Результаты определения низкотемпературных свойств композиций арктическое дизельное топливо/депрессорные присадки/ н-парафиновые углеводороды

Согласно методикам, представленным в разделе 3.4.2, были определены низкотемпературные свойства образца арктического ДТ (ЯМ-11) и его композиции с ДП. Полученные результаты представлены в Таблице 4.30.

Таблица 4.30 – Низкотемпературные свойства образца арктического ДТ и его композиций с ДП

Образец	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С
ЯМ-11	-36	-49	-51
ЯМ-11+D1	-36	-52	-54

Исходя из Таблицы 4.30 видно, что добавление ДП улучшает все низкотемпературные свойства образца ДТ. По значениям ПТФ композиция ЯМ-11 с ДП по-прежнему соответствует арктической марке.

С использованием методик, представленных в разделе 3.4.2, были определены низкотемпературные свойства композиций образца арктического ДТ с ДП при добавлении ИНПУ в разных концентрациях (Таблицы 4.31-4.34).

Таблица 4.31 – Низкотемпературные свойства композиций арктического ДТ и ДП с Ц

Композиция	Низкотемпературные свойства		
	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С
ЯМ-11+D1+1 % Ц	-34	-41	-59
ЯМ-11+D1+3 % Ц	-32	-28	-62
ЯМ-11+D1+5 % Ц	-30	-36	-53
ЯМ-11+D1+10 % Ц	-19	-26	-41

Согласно данным, представленным в Таблице 4.31, эффективность действия ДП в отношении Тп и ПТФ снижается с ростом концентрации Ц. При переходе концентраций 3/5 % об. по ПТФ наблюдается локальное повышение эффективности действия ДП. Добавление Ц в концентрациях 1 и 3 % об. повышает эффективность действия ДП в отношении Тз, при этом лучший результат показывает концентрация 3 % об.

В соответствии с [11] по значениям ПТФ композиции с добавлением Ц во всех концентрациях относятся к зимней марке.

Таблица 4.32 – Низкотемпературные свойства композиций арктического ДТ и ДП с ГД

Композиция	Низкотемпературные свойства		
	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С
ЯМ-11+D1+1 % ГД	-32	-42	-62
ЯМ-11+D1+3 % ГД	-28	-23	-68
ЯМ-11+D1+5 % ГД	-24	-22	-60
ЯМ-11+D1+10 % ГД	-15	-16	-39

Согласно данным, представленным в Таблице 4.32, эффективность действия ДП в отношении Тп и ПТФ снижается с ростом концентрации ГД. Добавление ГД в концентрациях 1, 3 и 5 % об. повышает эффективность действия ДП в отношении Тз, при этом лучший результат показывает концентрация 3 % об.

В соответствии с [11] по значениям ПТФ:

- композиция с добавлением 1 % об. ГД относится к зимней марке;

- композиции с добавлением 3, 5 и 10 % об. ГД относятся к межсезонной марке.

Таблица 4.33 – Низкотемпературные свойства композиций арктического ДТ и ДП с ГЗ

Композиция	Низкотемпературные свойства		
	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С
ЯМ-11+D1+1 % ГЗ	-19	-18	-62
ЯМ-11+D1+3 % ГЗ	-9	-8	-59
ЯМ-11+D1+5 % ГЗ	-3	-2	-61
ЯМ-11+D1+10 % ГЗ	6	6	-42

Согласно данным, представленным в Таблице 4.33, эффективность действия присадки в отношении ТП и ПТФ снижается с ростом концентрации ГЗ. Добавление ГЗ в концентрациях 1, 3 и 5 % об. повышает эффективность действия ДП в отношении Тз, при этом лучший результат показывает концентрация 1 % об.

В соответствии с [11] по значениям ПТФ:

- композиция с добавлением 1 % ГЗ относится к межсезонной марке;
- композиция с добавлением 3 % ГЗ относятся к летней марке;
- композиции с добавлением 5 и 10 % ГЗ не относятся ни к одной из марок.

Таблица 4.34 – Низкотемпературные свойства композиций арктического ДТ и ДП с Д

Композиция	Низкотемпературные свойства		
	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С
ЯМ-11+D1+1 % Д	-16	-15	-60
ЯМ-11+D1+3 % Д	-3	0	-62
ЯМ-11+D1+5 % Д	5	3	-52
ЯМ-11+D1+10 % Д	12	11	-41

Согласно данным, представленным в Таблице 4.34, эффективность действия ДП в отношении ТП и ПТФ снижается с ростом концентрации Д. Добавление Д в концентрациях 1 и 3 % об. повышает эффективность действия ДП в отношении Тз, при этом лучший результат показывает концентрация 3 % об.

В соответствии с [11] по значениям ПТФ:

- композиция с добавлением 1 % об. Д относится к межсезонной марке;
- композиции с добавлением 3, 5 и 10 % об. Д не относятся ни к одной из марок.

4.5.5 Парафиновые профили композиций арктического дизельного топлива с н-парафинами

Парафиновые профили композиций образца ДТ с ИНПУ в разных концентрациях представлены на Рисунках 4.16-4.19.

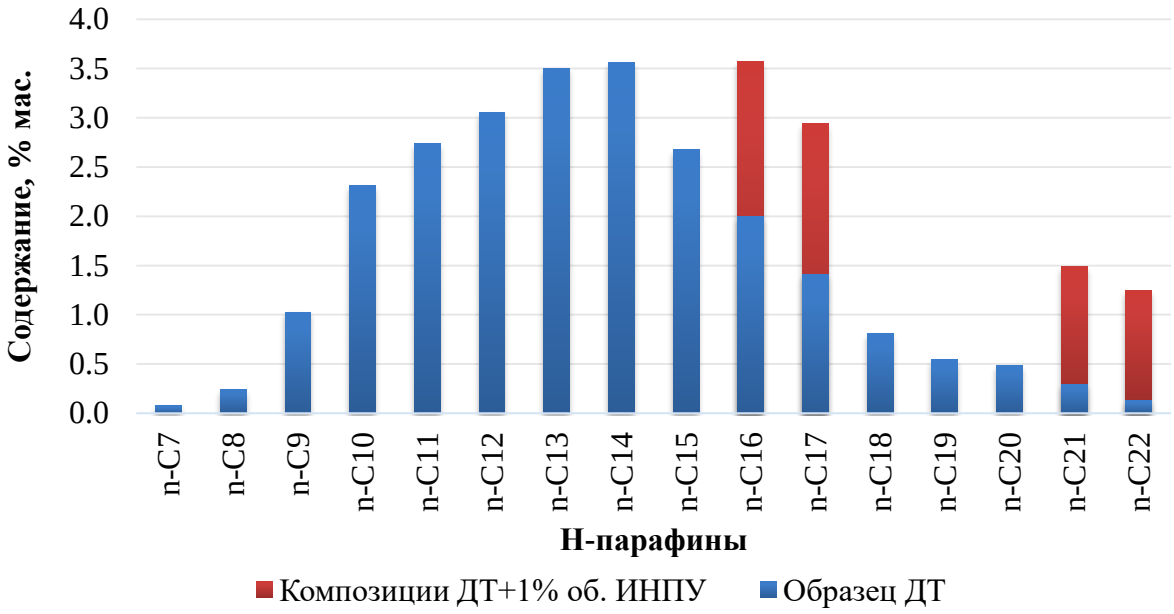


Рисунок 4.16 – Парафиновый профиль образца арктического ДТ при добавлении ИНПУ в концентрации 1 % об.

Согласно Рисунку 4.16, при добавлении ИНПУ в концентрации 1 % об. максимум распределения сохраняется в области н-парафинов с числом атомов углерода, находящимся в диапазоне 12÷14, следовательно, в данной серии композиций преобладают легкие н-парафины. Для композиций с добавлением тяжелых ИНПУ наблюдается значительный рост содержания ГЗ и Д относительно исходных значений – с 0,29 до 1,29 % мас. и с 0,13 до 1,08 % мас. соответственно.



Рисунок 4.17 – Парафиновый профиль образца арктического ДТ при добавлении ИНПУ в концентрации 3 % об.

Согласно Рисунку 4.17, при добавлении ИНПУ в концентрации 3 % об. содержание Ц и ГД возрастает значительно, превосходя исходный максимум распределения, о чем свидетельствуют характерные пики. Для композиций с добавлением тяжелых ИНПУ в той же концентрации максимум распределения сохраняется, однако содержание ГЗ и Д близится к нему, что говорит о заметном сокращении соотношения легких и тяжелых н-парафинов относительно исходного образца ДТ.

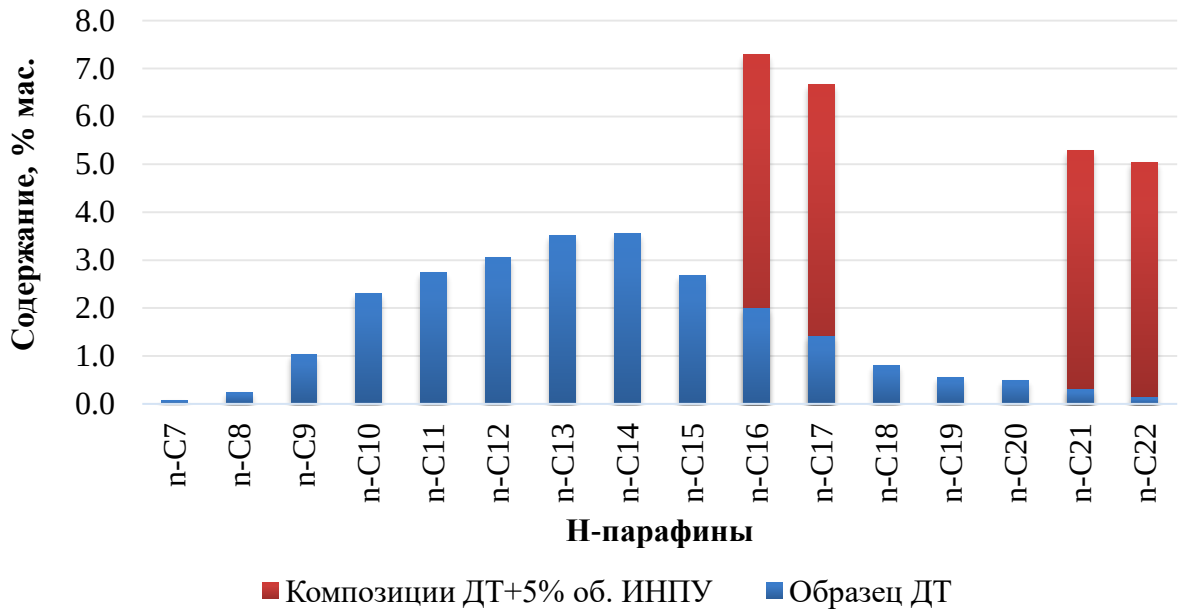


Рисунок 4.18 – Парафиновый профиль образца арктического ДТ при добавлении ИНПУ в концентрации 5 % об.

Согласно Рисунку 4.18, при добавлении ИНПУ в концентрации 5 % об. наблюдается значительное изменение состава образца ДТ, на что указывают пики по каждому добавленному компоненту. Так, композиции с добавлением Ц и ГД характеризуются крайне высоким содержанием легких н-парафинов относительно тяжелых, при этом для композиций с добавлением ГЗ и Д наблюдается еще большее сокращение соотношения легких и тяжелых н-парафинов относительно исходного образца ДТ.

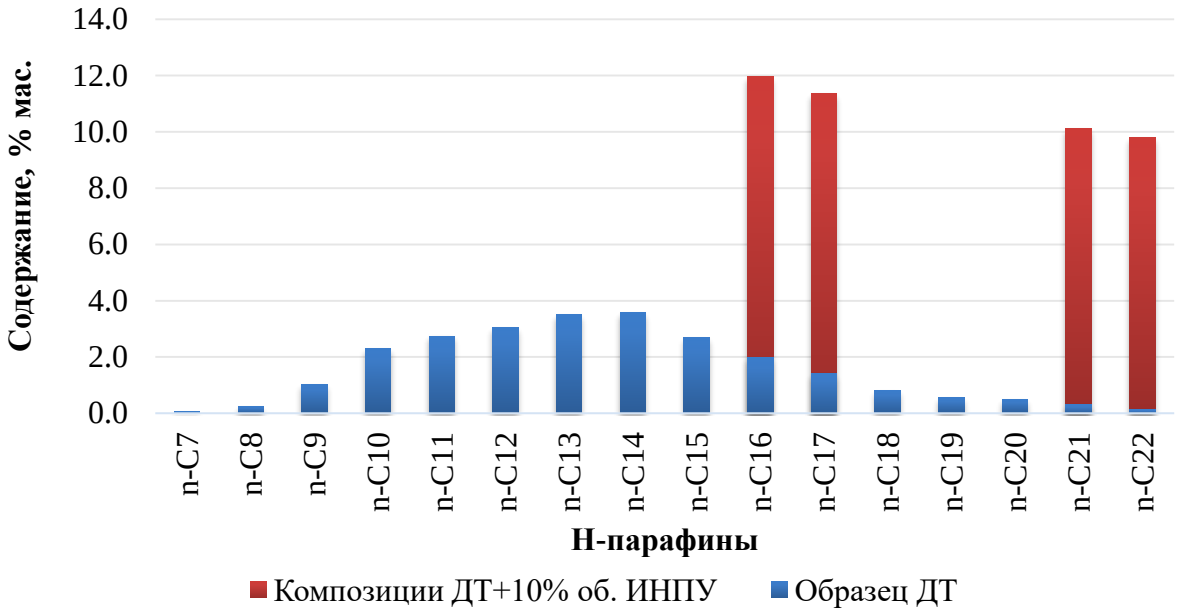


Рисунок 4.19 – Парафиновый профиль образца арктического ДТ при добавлении ИНПУ в концентрации 10 % об.

Согласно Рисунку 4.19, при добавлении ИНПУ в концентрации 10 % об. также наблюдается значительное изменение состава образца ДТ. Так, соотношение легких и тяжелых н-парафинов в сравнении с исходным образцом ДТ является максимальным для композиций с добавлением Ц и ГД и минимальным для композиций с добавлением ГЗ и Д.

4.5.6 Анализ влияния длины углеводородной цепи добавляемых н-парафинов на эффективность действия депрессорной присадки для образца арктического дизельного топлива

Зависимости низкотемпературных свойств композиций образца арктического ДТ с ДП и ИНПУ в разных концентрациях от длины углеводородной цепи добавляемых ИНПУ представлены на Рисунках 4.20-4.22.

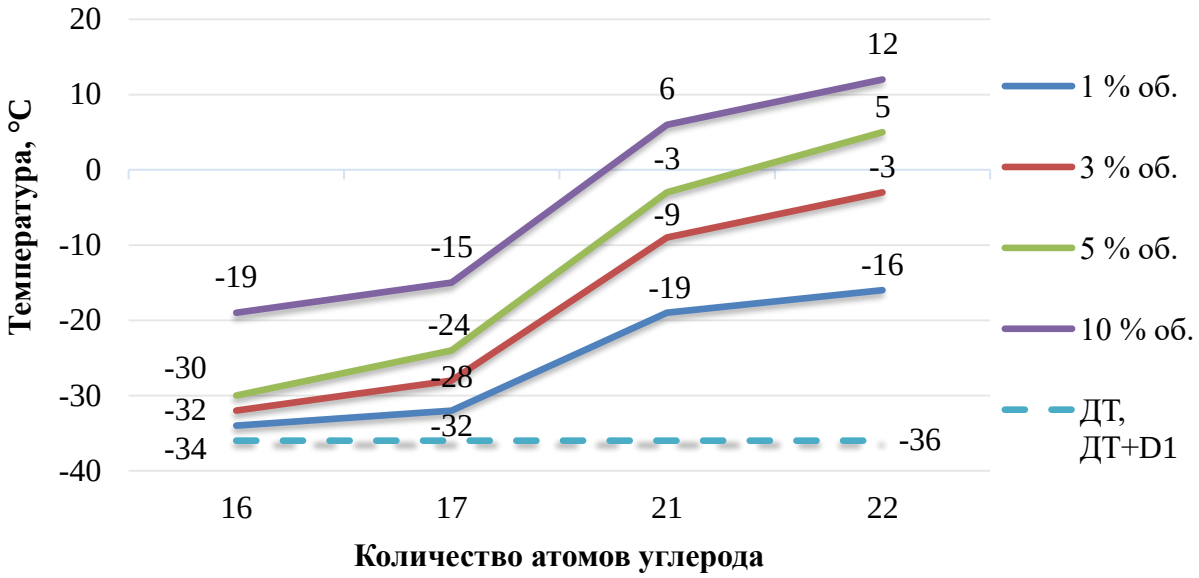


Рисунок 4.20 – Зависимость Тп композиций ЯМ-11+D1+ИНПУ
от длины углеводородной цепи добавляемых ИНПУ

Согласно Рисунку 4.20, Тп повышается с ростом длины углеводородной цепи добавляемых ИНПУ, при этом зависимость носит идентичный характер для всех концентраций. Это объясняется тем, что с увеличением молекулярной массы возрастает температура плавления н-парафинов, что приводит к их кристаллизации при более высокой температуре. Таким образом, эффективность действия ДП в отношении Тп снижается с ростом длины углеводородной цепи добавляемых ИНПУ.

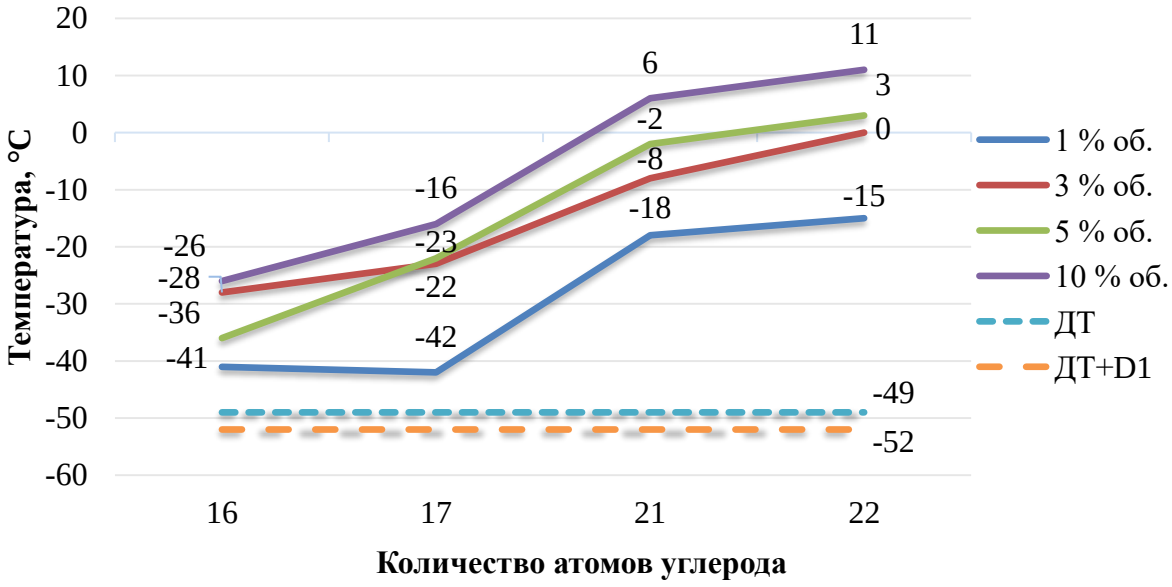


Рисунок 4.21 – Зависимость ПТФ композиций ЯМ-11+D1+ИНПУ
от длины углеводородной цепи добавляемых ИНПУ

Согласно Рисунку 4.21, наблюдается повышение ПТФ с ростом длины углеводородной цепи добавляемых ИНПУ, однако при переходе от Ц к ГД в минимальной

концентрации повышение ПТФ не наблюдается. Это может быть связано с тем, что боковые цепи присадки ДП по своей длине оптимально соответствуют длине цепи ГД и, следовательно, эффективно предотвращают рост кристаллов данного ИНПУ при его небольшом содержании. При переходе к ИНПУ с более высокой молекулярной массой наблюдается резкий рост ПТФ, что может быть объяснено способностью н-парафинов с длинной углеводородной цепью образовывать более крупные и прочные кристаллы игольчатой или пластинчатой формы, не поддающиеся модификации. Таким образом, эффективность действия ДП в отношении ПТФ снижается с ростом длины углеводородной цепи добавляемых ИНПУ.

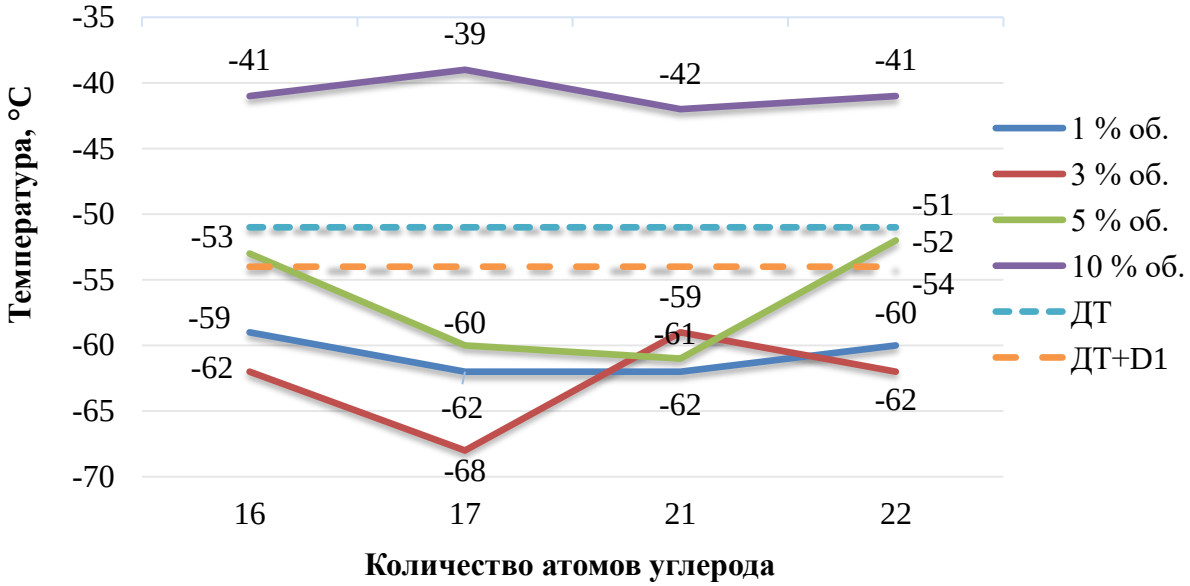


Рисунок 4.22 – Зависимость Тз композиций ЯМ-11+D1+ИНПУ от длины углеводородной цепи добавляемых ИНПУ

Согласно Рисунку 4.22, при увеличении длины углеводородной цепи добавляемых ИНПУ изменение Тз носит нелинейный характер.

Для концентрации 1 % об. наблюдается улучшение Тз при добавлении всех ИНПУ, при этом наибольшее улучшение Тз зафиксировано для ГД и ГЗ. Значения Тз находятся в узком диапазоне от -59 до -62 °С, что затрудняет установление зависимости между длиной углеводородной цепи и изменением исследуемого свойства.

Для концентрации 3 % об. также наблюдается улучшение Тз при добавлении всех ИНПУ. Для Ц, ГЗ и Д значения Тз находятся в диапазоне от -59 до -62 °С, однако ГД обеспечивает резкое улучшение до -68 °С, что указывает на структурное соответствие присадки ДП именно ГД.

Для концентрации 5 % об. добавление ГД и ГЗ обеспечивает улучшение Тз до -60 и -61 °С соответственно, при этом Ц и Д не оказывают заметного влияния на исследуемый

показатель, что указывает на избирательную способность присадки ДП модифицировать определенные длины цепей даже при относительно высоком содержании н-парафинов.

Для концентрации 10 % об. наблюдается ухудшение Тз при добавлении всех ИНПУ, при этом значения исследуемого показателя находятся в диапазоне от -39 до -42 °С, следовательно, при предельном содержании ИНПУ присадка утрачивает селективность и одинаково неэффективна для всех длин цепей.

Таким образом, согласно Рисункам 4.20-4.22, можно сделать вывод, что увеличение длины углеводородной цепи добавляемых ИНПУ оказывает негативное влияние на эффективность действия ДП в отношении Тп и ПТФ, при этом влияние на действие присадки в отношении Тз неоднозначно. Так, характер зависимости Тз заметно усложняется при средних концентрациях и упрощается при максимальной, причем ГД и ГЗ демонстрируют наилучшие показатели благодаря возможному структурному сродству к ДП.

4.5.7 Анализ влияния содержания добавляемых н-парафинов на эффективность действия депрессорной присадки в отношении температуры застывания образца арктического дизельного топлива

Изменение Тз композиций образца ДТ с ДП при добавлении ИНПУ в разных концентрациях представлено в Таблице 4.34.

Таблица 4.34 – Изменение Тз композиций ДТ+ДП при добавлении ИНПУ

Концентрация ИНПУ, % об.	Композиции ДТ+ДП с добавлением			
	Ц	ГД	ГЗ	Д
	ΔТз, °С			
1	↓5	↓8	↓8	↓6
3	↓8	↓14	↓5	↓8
5	↑1	↓6	↓7	↑2
10	↑13	↑15	↑12	↑13

Согласно данным, представленным в Таблице 4.34, для Ц наблюдается улучшение Тз при малых концентрациях. Так, при добавлении 1 % об. Ц ΔТз = -5 °С. Это объясняется тем, что небольшое количество дополнительного н-парафина создает оптимальное число начальных центров кристаллизации, на которых молекулы ДП могут эффективно адсорбироваться, формируя мелкодисперсную и устойчивую структуру. При увеличении концентрации до 3 % об. эффект усиливается (ΔТз = -8 °С), что говорит о сохранении баланса между количеством кристаллизующейся фазы и модифицирующей способностью присадки. При увеличении концентрации до 5 % об. этот баланс нарушается (ΔТз = +1 °С): количество кристаллов н-парафина становится избыточным, вследствие чего молекул присадки ДП становится недостаточно для их модификации.

При концентрации 10% об. наблюдается резкое ухудшение Тз (ΔТз = +13 °С), поскольку количество кристаллов Ц возрастает настолько, что присадка полностью утрачивает способность к их модификации, вследствие чего кристаллы н-парафина образуют крупные кристаллические агломераты.

Для ГД наблюдается улучшение Тз при всех концентрациях, кроме максимальной. При добавлении 1 % об. ГД ΔТз = -8 °С, однако при повышении концентрации до 3 % об. фиксируется выдающееся улучшение (ΔТз = -14 °С). Данный эффект объясняется геометрическим соответствием между длиной молекулы ГД и структурой алкильных фрагментов ДП. Так, при концентрации 3 % об. достигается синергетический эффект: присадка ДП и ГД образуют смешанные кристаллы с наиболее эффективной структурой, максимально подавляющие дальнейший рост и слипание. При повышении концентрации до 5 % об. положительное влияние на Тз сохраняется (ΔТз = -6 °С), но становится менее явным. При концентрации 10 % об. наблюдается резкое ухудшение исследуемого показателя (ΔТз = +15 °С), так как количество кристаллов ГД становится избыточным.

Для ГЗ наблюдается улучшение Тз при всех концентрациях, кроме максимальной. Наибольший эффект фиксируется при минимальной концентрации 1 % об. (ΔТз = -8 °С), однако добавление 5 % об. улучшает Тз больше (ΔТз = -7 °С), чем 3 % об. (ΔТз = -5 °С). Это объясняется эффектом лавинообразного зародышеобразования: более высокая концентрация ГЗ приводит к образованию множества мельчайших кристаллов, которые присадка модифицирует эффективнее, чем более крупные кристаллы, образованные при меньшей концентрации. При увеличении концентрации до 10 % об. количество кристаллов н-парафина становится избыточным, вследствие чего молекул присадки становится недостаточно для их модификации. Это приводит к образованию крупных кристаллических агломератов, свойственной для длинноцепочечных н-парафинов формы – игольчатой или пластинчатой.

Для Д наблюдается улучшение Тз при малых концентрациях. Так, при добавлении Д в концентрациях 1 и 3 % об. молекулы присадки успевают эффективно адсорбироваться на поверхности кристаллов н-парафина, предотвращая их рост, причем концентрация 3 % об. обеспечивает максимальное улучшение (ΔТз = -8 °С). При дальнейшем увеличении концентрации до 5 и 10 % об. количество кристаллов н-парафина становится избыточным, вследствие чего молекул присадки становится недостаточно для их модификации.

Таким образом, можно сделать вывод, что эффективность действия ДП в отношении Тз повышается при добавлении всех ИНПУ в малых концентрациях: для Ц, ГД и Д наиболее эффективной является концентрация 3 % об., для ГЗ – 1 % об, при этом

наибольший положительный эффект зафиксирован для ГД, что подтверждает максимальную совместимость данного н-парафина с присадкой.

Таким образом, ранее сделанные выводы о повышении эффективности действия ДП при добавлении тяжелых н-парафинов в небольших количествах подтверждены на образце арктического ДТ, изначально обладающего выдающимися низкотемпературными свойствами. Результаты также свидетельствует в пользу нуклеационного механизма действия ДП на этапе зарождения центров кристаллизации и старте действия ДП (Рисунок 5.5 в).

Наличие эффекта только на Тз образца арктического ДТ дополнительно свидетельствует о ключевой роли молекулярно-массового распределения н-парафинов в составе ДТ в определении его низкотемпературных свойств и эффективности действия ДП – в случае образцов ДТ с ПТФ в районе -50 °С, добавление даже небольшого количества тяжелых н-парафинов критически сказывается на низкотемпературных свойствах топлива. Для разработки способа повышения эффективности действия ДП добавлением малых количеств н-парафинов требуется проведение исследования на н-парафиновых фракциях различной природы, доступных при промышленной реализации процесса, для выявления закономерностей влияния молекулярно-массового распределения добавляемых н-парафинов на эффективность действия ДП.

Представленные результаты по выдающемуся повышению эффективности действия ДП при добавлении именно гептадекана свидетельствует в пользу возможной реализации сокристаллизационного механизма действия ДП на этапах формирования и упрочнения парафинового каркаса в случае геометрического соответствия между длиной углеводородной цепи н-парафина и структурой алкильных фрагментов ДП (Рисунок 5.8). Данный факт открывает возможности для адресного подбора и/или создания ДП наиболее эффективных для ДТ определенного состава.

5 Повышение эффективности действия депрессорных присадок. Уточненный механизм действия депрессорных присадок с учетом влияния соединений дизельного топлива

5.1 Закономерности влияния добавления н-парафиновых фракций

5.1.1 Результаты определения состава н-парафинов

С использованием методики, представленной в разделе 3.4.1, было определено молекулярно-массовое распределение н-парафиновых углеводородов в образцах, полученных из мазута, нефти и высокопарафинистой фракции нефти. Полученные данные представлены на Рисунках 5.1-5.3.

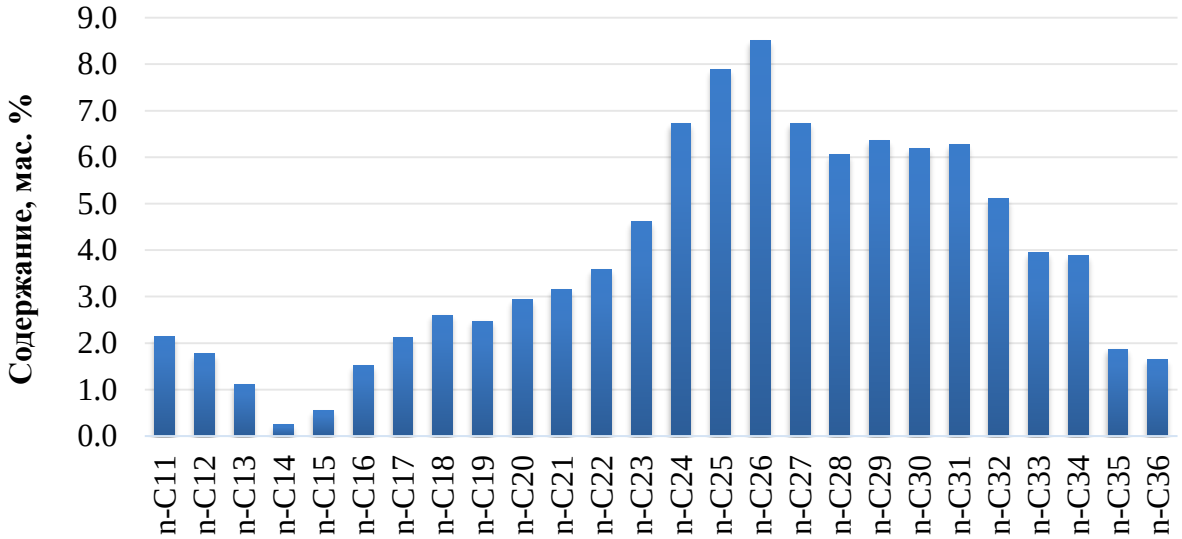


Рисунок 5.1 – Молекулярно-массовое распределение н-парафиновых углеводородов в составе фракции ПУ Н

Согласно Рисунку 5.1, во фракции ПУ Н содержатся н-парафиновые углеводороды с длиной углеводородной цепи от C_{11} до C_{36}. Наибольшее содержание наблюдается в диапазоне длин цепи от C_{24} до C_{31}, и их содержание в образце составляет свыше 6 % мас.

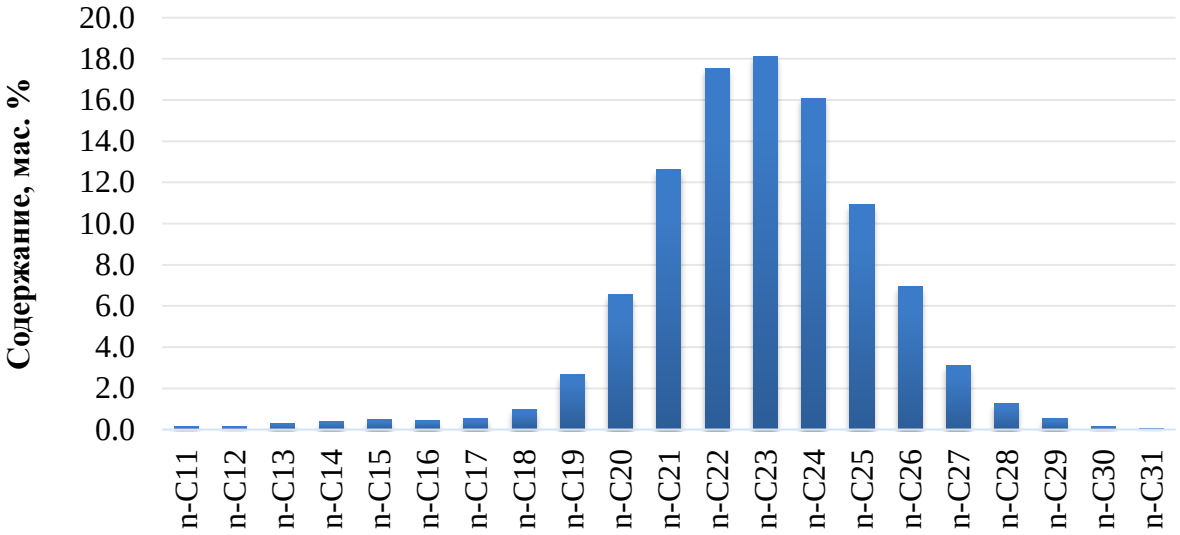


Рисунок 5.2 – Молекулярно-массовое распределение н-парафиновых углеводородов в составе фракции ПУ В

Согласно Рисунку 5.2, во фракции ПУ В содержатся н-парафиновые углеводороды с длиной углеводородной цепи от C_{11} до C_{31}. Наибольшее содержание н-парафиновых углеводородов наблюдается в диапазоне длин цепи от C_{21} до C_{25}, и их содержание в образце составляет свыше 10 % мас.

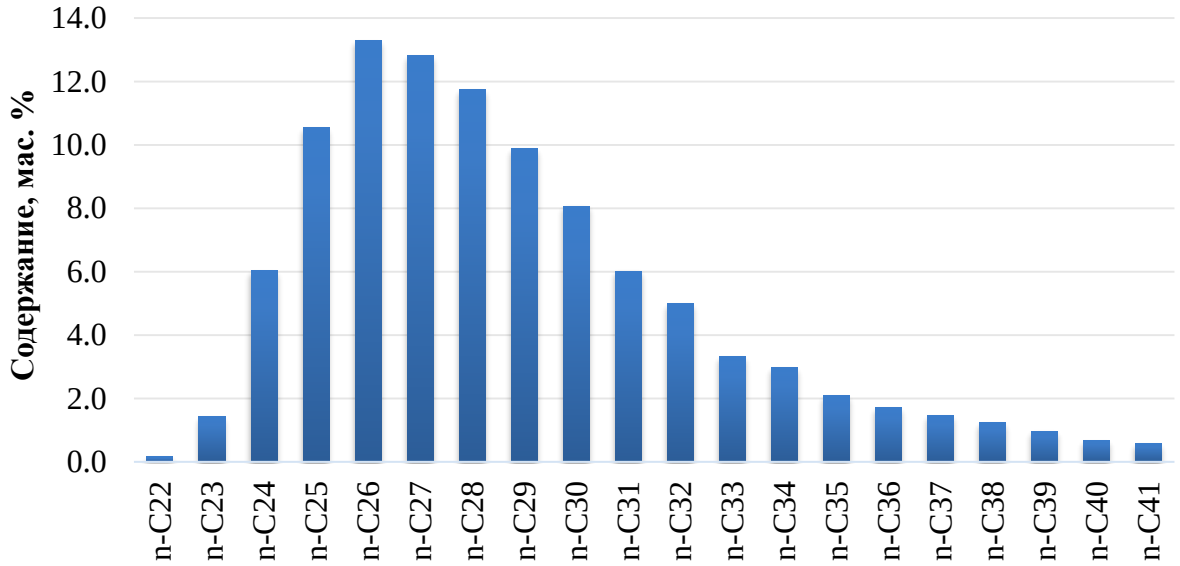


Рисунок 5.3 – Молекулярно-массовое распределение н-парафиновых углеводородов в составе фракции ПУ М

Согласно Рисунку 5.3, во фракции ПУ М содержатся н-парафиновые углеводороды с длиной углеводородной цепи от C_{22} до C_{41}. Наибольшее содержание н-парафиновых углеводородов наблюдается в диапазоне длин цепи от C_{25} до C_{28}, и их содержание в образце составляет более 10 % мас.

Анализируя данные, представленные на Рисунках 5.1-5.3, можно видеть, что три исследованные фракции н-парафинов различаются по длине углеводородных цепей и по пиковым значениям. Во фракции ПУ Н содержится самый широкий спектр н-парафинов – от лёгких до тяжёлых. Фракция ПУ В характеризуется более сжатым и концентрированным распределением в области н-парафинов средней молекулярной массы. Фракция ПУ М представляет собой высокомолекулярные н-парафины с отсутствием лёгких н-парафинов. При этом у фракций ПУ В и ПУ М пиковые значения существенно выше, чем у ПУ Н. Таким образом, разные составы фракций н-парафинов позволяют объяснить их влияние на низкотемпературные свойства и депрессорный эффект.

5.1.2 Результаты определения низкотемпературных свойств композиций дизельного топлива с н-парафинами

С использованием методики, представленной в разделе 3.3.3, были приготовлены композиции ДТ с н-парафиновыми углеводородами различной природы и концентрации. Затем с использованием методик, представленных в разделе 3.4.2, были определены их низкотемпературные свойства. Полученные данные представлены в Таблицах 5.1-5.3.

Таблица 5.1 – Результаты определения низкотемпературных свойств композиций ДТ с ПУ Н

Свойство	Концентрация ПУ Н в ДТ, % мас.			
	0,0025	0,0050	0,0100	0,0200
Тп, ℃	-8	-7	-7	-7
ПТФ, ℃	-12	-8	-10	-9
Тз, ℃	-24	-28	-26	-22

Согласно данным, представленным в Таблице 5.1, при добавлении ПУ Н в любой из исследованных концентраций ДТ продолжает соответствовать требованиям для летней марки согласно [11]. Несмотря на то, что введение данной фракции приводит к незначительному изменению значений ПТФ относительно чистого ДТ, эти изменения не выходят за рамки нормативных требований для летнего топлива.

Таблица 5.2 – Результаты определения низкотемпературных свойств композиций ДТ с ПУ В

Свойство	Концентрация ПУ В в ДТ, % мас.			
	0,0025	0,0050	0,0100	0,0200
Тп, ℃	-8	-7	-7	-7
ПТФ, ℃	-10	-10	-10	-16
Тз, ℃	-22	-18	-23	-22

Согласно данным, представленным в Таблице 5.2, изменение концентрации ПУ В оказывает заметное влияние на низкотемпературные свойства ДТ. Большинство

исследованных композиций соответствуют летней марке. Увеличение концентрации ПУ В до 0,0200 % мас. приводит к существенному улучшению ПТФ. Благодаря этому эффекту, данная композиция начинает соответствовать требованиям, предъявляемым к межсезонному топливу согласно [11].

Таблица 5.3 – Результаты определения низкотемпературных свойств композиций ДТ с ПУ М

Свойство	Концентрация ПУ М в ДТ, % мас.			
	0,0025	0,0050	0,0100	0,0200
Тп, ℃	-8	-8	-7	-7
ПТФ, ℃	-19	-24	-22	-21
Тп, ℃	-24	-27	-23	-23

Согласно данным, представленным в Таблице 5.3, наблюдается высокая эффективность ПУ М. Композиции со всеми добавочными концентрациями ПУ М стабильно соответствуют требованиям, предъявляемым к межсезонной марке топлива согласно [11]. Это указывает на то, что даже минимальное введение данной фракции н-парафиновых углеводородов позволяет существенно улучшить ПТФ относительно исходного ДТ.

5.1.3 Результаты определения низкотемпературных свойств композиций дизельного топлива с н-парафинами и депрессорной присадкой

С использованием методики, представленной в разделе 3.3.3, были приготовлены композиции ДТ с н-парафиновыми углеводородами различной природы и концентрации, а также с добавлением ДП. Затем с использованием методик, представленных в разделе 3.4.2, были определены их низкотемпературные свойства. Полученные данные представлены в Таблицах 5.4-5.6.

Таблица 5.4 – Результаты определения низкотемпературных свойств композиций ДТ с ПУ Н и ДП

Свойство	Концентрация ПУ Н в композиции ДТ с ДП, % мас.			
	0,0025	0,0050	0,0100	0,0200
Тп, ℃	-8	-8	-8	-8
ПТФ, ℃	-29	-29	-29	-24
Тз, ℃	-39	-37	-38	-37

Согласно данным, представленным в Таблице 5.4, при совместном использовании ПУ Н и ДП наблюдается значительный положительный эффект: ПТФ снижается до -29 °С, что соответствует требованиям для зимней марки топлива согласно [11]. Однако при увеличении концентрации ПУ Н до 0,0200 % мас. прослеживается ухудшение значения ПТФ до -24 °С. Несмотря на это ухудшение, композиция продолжает стабильно

соответствовать нормам для межсезонного топлива, что подтверждает высокую эффективность данной композиции при малых дозировках ПУ Н.

Таблица 5.5 – Результаты определения низкотемпературных свойств композиций ДТ с ПУ В и ДП

Свойство	Концентрация ПУ В в композиции ДТ с ДП, % мас.			
	0,0025	0,0050	0,0100	0,0200
Тп, ℃	-7	-6	-7	-9
ПТФ, ℃	-31	-26	-30	-34
Тз, ℃	-40	-39	-43	-43

Согласно данным, представленным в Таблице 5.5, совместное использование ПУ В и ДП позволяет достичь стабильного соответствия зимней марке топлива согласно [11]. При этом наблюдается выраженная положительная тенденция: если при начальной концентрации ПУ В значение ПТФ составляет -31 °С, то при увеличении дозировки н-парафиновых углеводородов до 0,0200 % мас. этот показатель дополнительно улучшается до -34 °С. Таким образом, увеличение концентрации ПУ В в данной композиции способствует более эффективной работе присадки и достижению наилучших низкотемпературных свойств.

Таблица 5.6 – Результаты определения низкотемпературных свойств композиций ДТ с ПУ М и ДП

Свойство	Концентрация ПУ М в композиции ДТ с ДП, % мас.			
	0,0025	0,0050	0,0100	0,0200
Тп, ℃	-8	-8	-8	-8
ПТФ, ℃	-31	-31	-33	-35
Тз, ℃	-40	-38	-38	-40

Согласно данным, представленным в Таблице 5.6, композиция на основе ПУ М и ДП обеспечивает наиболее стабильное улучшение низкотемпературных свойств. Наблюдается четко выраженная положительная тенденция: при увеличении концентрации ПУ М от 0,0025 до 0,0200 % мас. значение ПТФ последовательно снижается с -31 °С до -35 °С. Все исследованные композиции стабильно соответствуют требованиям для зимней марки топлива согласно [11].

5.1.4 Анализ влияния добавления н-парафинов на низкотемпературные свойства дизельного топлива

Изменение низкотемпературных свойств при добавлении н-парафиновых углеводородов в ДТ представлены в Таблицах 5.7-5.9. Значения со знаком минус обозначают снижение (ухудшение), положительные значения – повышение (улучшение).

Таблица 5.7 – Изменение низкотемпературных свойств композиций ДТ с ПУ Н

Свойство	Концентрация ПУ Н в ДТ, % мас			
	0,0025	0,0050	0,0100	0,0200
ΔТп, °С	-1	0	0	0
ΔПТФ, °С	2	6	4	5
ΔТз, °С	0	-4	-2	2

Согласно данным, представленным в Таблице 5.7, влияние фракции ПУ Н на низкотемпературные свойства ДТ носит немонотонный характер. В отношении ПТФ наблюдается обратная зависимость от концентрации: при минимальном введении добавки фиксируется небольшое ухудшение ПТФ, которое становится максимально выраженным при дозировке 0,0050 % мас. Однако при дальнейшем повышении концентрации до 0,0200 % мас. негативный эффект постепенно снижается, и показатель ПТФ начинает стабилизироваться.

Положительный эффект введения ПУ Н проявляется в отношении Тз. Как видно из Таблицы 5.7, при малых концентрациях наблюдается заметное снижение Тз, что связано с особенностями состава данной фракции. Присутствующие в ПУ Н высокомолекулярные углеводороды (Рисунок 5.1) при оптимальной дозировке 0,0050 % мас создают достаточное число начальных центров кристаллизации, на которые осаждаются н-парафины ДТ, образуя мелкие кристаллы, не формирующие пространственную сетку. Это позволяет улучшить Тз. При дальнейшем увеличении содержания ПУ Н избыток кристаллов приводит к их срастанию и ухудшению Тз.

Таблица 5.8 – Изменение низкотемпературных свойств композиций ДТ с ПУ В

Свойство	Концентрация ПУ В в ДТ, % мас			
	0,0025	0,0050	0,0100	0,0200
ΔТп, °С	-1	0	0	0
ΔПТФ, °С	4	4	4	-2
ΔТз, °С	2	6	1	2

Согласно данным, представленным в Таблице 5.8, добавление фракции ПУ В оказывает различное влияние на низкотемпературные свойства. В отношении Тз отмечается негативное влияние, при этом зависимость носит нелинейный характер: сначала наблюдается небольшое ухудшение, достигающее своего пика при дозировке н-парафиновых углеводородов 0,0050 % мас, после чего негативный эффект начинает постепенно снижаться.

Для показателя ПТФ характерна иная зависимость. При небольших концентрациях до 0,0100 % мас также фиксируется негативный эффект, однако при достижении максимальной дозировки 0,0200 % мас он переходит в выраженный положительный эффект.

Данный положительный эффект в отношении ПТФ обусловлен составом фракции ПУ В (Рисунок 5.2). При малых дозировках н-парафиновых углеводородов их недостаточно для модификации структуры всего объема топлива. Но при достижении концентрации 0,0200 % мас образуется достаточное количество начальных центров кристаллизации. Тяжелые н-парафины быстро кристаллизуются, агрегируются между собой и, захватывая наиболее высокомолекулярные компоненты топлива, осаждаются на дно. В результате оставшаяся часть топлива обедняется тяжелыми н-парафинами, что позволяет ей свободно проходить через фильтрующий элемент при более низких температурах.

Таблица 5.9 – Изменение низкотемпературных свойств композиций ДТ с ПУ М

Свойство	Концентрация ПУ М в ДТ, % мас			
	0,0025	0,0050	0,0100	0,0200
ΔТп, °С	-1	-1	0	0
ΔПТФ, °С	-5	-10	-8	-7
ΔТз, °С	0	-3	1	1

Результаты, представленные в Таблице 5.9, демонстрируют исключительную эффективность фракции ПУ М. В отличие от ранее рассмотренных ПУ Н и ПУ В, здесь наблюдается наиболее выраженное улучшение низкотемпературных свойств: показатель ПТФ снижается сразу на 10 °С относительно исходного топлива уже при концентрации 0,0050 % мас. Это является рекордным результатом для исследуемых образцов, при этом положительная динамика сохраняется во всем диапазоне варьирования концентраций.

Данный комплексный положительный эффект в отношении ПТФ и Тз объясняется уникальным составом фракции ПУ М. При оптимальной дозировке содержащиеся в составе фракции высокомолекулярные н-парафины действуют как мощные начальные центры кристаллизации. Они стремительно собирают вокруг себя тяжелые углеводороды топлива, образуя крупные агрегаты, которые быстро выпадают в осадок. В результате основная масса топлива освобождается от наиболее склонных к застыванию компонентов и беспрепятственно проходит через фильтр (Рисунок 5.5 б).

Стоит отметить, что при дальнейшем повышении концентрации до 0,0200 % мас наблюдается незначительное снижение эффективности, так как избыточное количество тяжелых н-парафинов начинает создавать дополнительную нагрузку на фильтрующий элемент. Однако даже в этом случае эффект остается стабильно высоким, а показатели значительно превосходят характеристики чистого ДТ.

Улучшение Тз обусловлено тем, что после быстрого осаждения тяжелых фракций ПУ М в объеме остаются преимущественно низкомолекулярные углеводороды, обладающие гораздо более низкими температурами кристаллизации. Это позволяет

топливу сохранять подвижность при низких температурах. При максимальных дозировках ПУ М Тз постепенно замедляет свой рост, так как число легких фракций остается неизменным на фоне увеличивающегося количества вводимых тяжелых н-парафинов, но общая динамика остается положительной

5.1.5 Анализ влияния добавления н-парафинов на эффективность действия депрессорной присадки

Изменение низкотемпературных свойств композиций ДТ с ДП при добавлении н-парафиновых углеводородов представлены в Таблицах 5.10-5.12.

Таблица 5.10 – Изменение низкотемпературных свойств композиций ДТ с ПУ Н и ДП

Свойство	Концентрация ПУ Н в композиции ДТ с ДП, % мас			
	0,0025	0,0050	0,0100	0,0200
ΔТп, ℃	-1	-1	-1	-1
ΔПТФ, ℃	2	2	2	7
ΔТз, ℃	1	3	2	3

Согласно данным, представленным в Таблице 5.10, совместное введение ПУ Н и ДП приводит к неоднозначному изменению свойств. В отношении Тп фиксируется стабильное улучшение на 1 °С во всем исследованном диапазоне. Однако для показателя ПТФ наблюдается выраженная отрицательная динамика: с ростом концентрации добавляемых ПУ Н негативный эффект последовательно нарастает, достигая своего пика при дозировке 0,0200 % мас. Важно отметить, что в отношении Тз прослеживается аналогичная тенденция, что указывает на общую потерю эффективности депрессорного действия при увеличении содержания данной фракции.

Данный эффект в отношении ПТФ и Тз объясняется особенностями взаимодействия ДП с широким молекулярно-массовым спектром ПУ Н. ДП преимущественно адсорбируется на небольшом количестве высокомолекулярных углеводородов, входящих в состав ПУ Н, однако их концентрации недостаточно для формирования оптимальной структуры кристаллов. В результате присадка расходуется неэффективно: пока ДП блокирует рост лишь немногих тяжелых н-парафинов, кристаллы низкомолекулярных углеводородов начинают активно расти при понижении температуры, что и приводит к ухудшению ПТФ и Тз композиции.

Таблица 5.11 – Изменение низкотемпературных свойств композиций ДТ с ПУ В и ДП

Свойство	Концентрация ПУ В в композиции ДТ с ДП, % мас			
	0,0025	0,0050	0,0100	0,0200
ΔТп, ℃	0	1	0	-2
ΔПТФ, ℃	0	5	1	-3
ΔТз, ℃	0	1	-3	-3

Согласно данным, представленным в Таблице 5.11, добавление ПУ В приводит к немонотонному изменению низкотемпературных свойств. Тп остаётся неизменной в пределах погрешности измерения. Только при концентрации ПУ В 0,0200 % мас Тп улучшается. ПТФ ухудшается при увеличении концентрации до 0,0050 % мас, а при дальнейшем повышении концентрации до 0,0200 % мас – улучшается. Тз постепенно улучшается при увеличении концентрации ПУ В.

Данный эффект в отношении ПТФ и Тз связан с составом ПУ В (Рисунок 5.3) и наличием ДП. В отличие от композиций без ДП (Таблица 5.8), где добавление ПУ В вызывало только ухудшение свойств, добавление депрессора позволяет при достаточной концентрации ПУ В сформировать оптимальную структуру кристаллов. При добавлении 0,0200 % мас ПУ В депрессор эффективно адсорбируется на кристаллах высокомолекулярных н-парафинов, модифицируя их форму и предотвращая образование пространственной сетки, что одновременно улучшает Тп, ПТФ и Тз.

Таблица 5.12 – Изменение низкотемпературных свойств композиций ДТ с ПУ М и ДП

Свойство	Концентрация ПУ М в композиции ДТ с ДП, % мас			
	0,0025	0,0050	0,0100	0,0200
ΔТп, ℃	-1	-1	-1	-1
ΔПТФ, ℃	0	0	-2	-4
ΔТз, ℃	0	2	2	0

Согласно данным, представленным в Таблице 5.12, совместное добавление фракции ПУ М и ДП также приводит к немонотонному изменению низкотемпературных свойств. Наблюдается небольшое улучшение Тп в пределах погрешности измерения. При постепенном добавлении ПУ М ПТФ не изменяется. И лишь при концентрации 0,0100 и 0,0200 % мас значения улучшаются. Наилучшее значение достигается при добавлении 0,0200 % мас ПУ М. На Тз при минимальной добавляемой концентрации ПУ М эффект отсутствует, но при дальнейшем увеличении концентрации наблюдается ухудшение Тз, а затем улучшение.

Данный эффект в отношении ПТФ и Тз связан с составом ПУ М (Рисунок 5.4) и наличием ДП. В отличие от системы без ДП (Таблица 5.9), где ПУ М при 0,0050 % мас давали улучшение Тз, добавление депрессора изменяет характер влияния. При малых концентрациях ПУ М депрессор недостаточно эффективно модифицирует кристаллы высокомолекулярных н-парафинов, что приводит к ухудшению Тз. Однако при увеличении дозировки до 0,0200 % мас совместное действие ПУ М и ДП создаёт оптимальную структуру кристаллов за счёт появления начальных центров кристаллизации, обеспечивая улучшение Тп и ПТФ без негативного влияния на Тз.

На основе молекулярно-массового распределения (Рисунки 5.2-5.4) и данных по низкотемпературным свойствам композиций ДТ с н-парафиновыми углеводородами (Таблицы 5.7-5.9) и с добавлением ДП (Таблицы 5.10-5.12) можно сделать следующие выводы о различии оказываемого эффекта для трёх образцов н-парафинов.

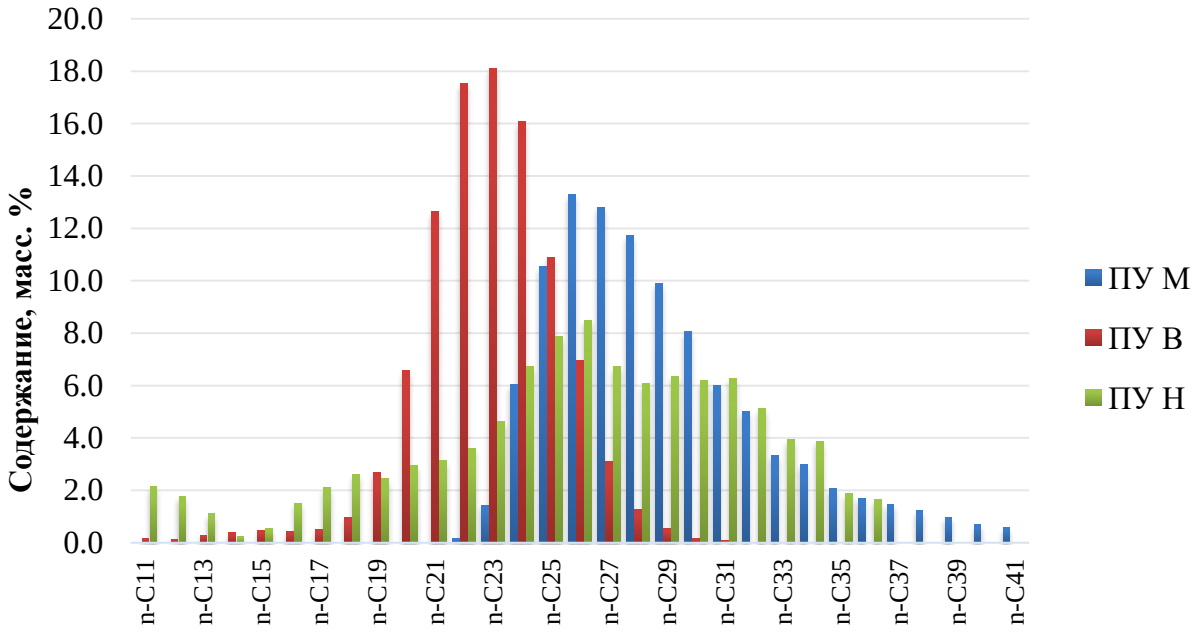


Рисунок 5.4 – Сравнение молекулярно-массового распределения н-парафиновых углеводородов в составе образцов ПУ Н, ПУ В и ПУ М

Обобщая результаты исследования, представленные на Рисунке 5.4 и в Таблицах 5.10-5.12, можно сделать вывод, что эффективность ДП критически зависит от молекулярно-массового распределения дополнительно вводимых фракций н-парафиновых углеводородов.

Установлено, что фракция ПУ Н оказывает негативное влияние на действие ДП, ухудшая как ПТФ, так и Тз при всех концентрациях. Это объясняется широким спектром углеводородов в её составе (C_{11}-C_{36}): присадка не способна эффективно модифицировать столь разнородную систему. Ресурс ДП расходуется на блокировку роста лишь небольшой части тяжелых компонентов, в то время как основная масса н-парафиновых углеводородов продолжает беспрепятственно формировать пространственную решетку.

Иная картина наблюдается для фракций ПУ В и ПУ М, где преобладают более тяжелые углеводороды. В отличие от ПУ Н, эти фракции создают в топливе необходимую концентрацию начальных центров кристаллизации. Для ПУ В при достижении дозировки 0,0200 % мас. это приводит к синергетическому эффекту: депрессор получает н-парафиновые углеводороды необходимые для адсорбции, что позволяет полностью перестроить структуру кристаллов и улучшить все низкотемпературные свойства одновременно. Фракция ПУ М, обладая самым тяжелым углеводородным составом,

в сочетании с ДП работает преимущественно на улучшение ПТФ. Тяжелые н-парафины этой фракции первыми выпадают в осадок, увлекая за собой компоненты топлива, что разгружает фильтр, хотя наличие ДП в данном случае несколько ограничивает потенциал снижения Тз, который наблюдался в смесях без ДП.

Таким образом преобладание нуклеационного механизма действия ДП на этапе зарождения центров кристаллизации подтверждено при использовании не только индивидуальных н-парафинов, но и н-парафиновых фракций различной природы (Рисунок 5.5 в). Установлено, что для повышения эффективности действия ДП, воздействием на этапе зарождения центров кристаллизации по нуклеационному механизму, определяющую роль играет молекулярно-массовое распределение добавляемых н-парафинов – н-парафины должны характеризоваться большей длиной углеводородной цепи/молекулярной массой, чем н-парафины изначально содержащиеся в составе ДТ.

5.1.6 Рекомендации по применению н-парафинов для получения более низкозастывающих марок топлива

На основании проведенных исследований и установленных закономерностей влияния фракций н-парафиновых углеводородов на низкотемпературные свойства ДТ, предлагаются следующие рекомендации по их практическому применению:

1. Для получения топлива межсезонной марки:

- Рекомендуется использование фракции ПУ М в концентрации 0,0025 % мас. Это позволяет стабильно обеспечивать требуемые показатели ПТФ и Тз без использования дополнительных ДП.
- Возможно применение фракции ПУ В, но строго в концентрации 0,0200 % мас. При меньших дозировках требуемый качественный переход не достигается.

2. Для получения топлива зимней марки с использованием ДП:

- Рекомендуется применение композиции ДП + ПУ М в оптимальной дозировке 0,0050 % мас. Данная схема обеспечивает максимальный запас по ПТФ (снижение ПТФ на 10 °С относительно чистого ДТ).
- Рекомендуется применение композиции ДП + ПУ В в концентрации 0,0200 % мас. Это позволяет достичь наилучших показателей ПТФ (-34 °С) и Тз (-43 °С) при обеспечении синергетического эффекта компонентов.

3. Ограничения по применению:

- Не рекомендуется использование фракции ПУ Н в сочетании с ДП, так как это ведет к интенсивному ухудшению ПТФ и Тз. ПУ Н целесообразно применять только

в системах без ДП, когда критичным является исключительно показатель Тз, а требования к ПТФ остаются невысокими.

- При использовании ПУ В следует избегать малых концентраций (менее 0,0200 г) в присутствии ДП, так как это снижает эффективность действия присадки.

5.2 Закономерности влияния добавления природных депрессоров – нефтяных смол

5.2.1 Результаты определения низкотемпературных свойств дизельного топлива и его композиции с депрессорной присадкой

Низкотемпературные свойства образца исходного ДТ и композиции ДТ с ДП определены в соответствии с методикой, представленной в разделе 3.4.2. Результаты исследования представлены в Таблице 5.13.

Таблица 5.13 – Результаты определения низкотемпературных свойств образца исходного ДТ и его композиции с ДП

Образец	Тп, ℃	ПТФ, ℃	Тз, ℃
ЯМ-8	-19	-20	-25
ЯМ-8+D1	-24	-34	-49

Исходя из Таблицы 5.13 согласно [11], по значению ПТФ образец исследуемого ДТ соответствует нормативным требованиям, предъявляемым к межсезонной марке. Добавление ДП улучшает ПТФ и Тз, но не оказывает влияния на Тп. Депрессия ПТФ составляет 14 ℃, а Тз – 24 ℃. Согласно [11], по значению ПТФ композиция ДТ с ДП соответствует нормативным требованиям, предъявляемым к зимней марке. Несмотря на применение ДП, исследуемый образец не соответствует требованиям, предъявляемым к арктической марке, что свидетельствует об ограниченной эффективности данного подхода и обуславливает необходимость поиска новых методов улучшения низкотемпературных свойств ДТ.

5.2.2 Свойства образцов бензольных и спирт-бензольных смол

Молекулярная масса образцов БС и СБС, экстрагированных из мазута и нефти, определена в соответствии с методикой, представленной в разделе 3.4.2. Результаты исследования представлены в Таблице 5.14.

Таблица 5.14 – Результаты определения молекулярной массы БС и СБС

Тип смол	Происхождение	
	Мазут	Нефть
БС, г/моль	800	720
СБС, г/моль	932	902

Исходя из Таблицы 5.14 молекулярная масса СБС выше, чем БС для обоих типов сырья. Это объясняется тем, что в составе СБС содержатся более высокомолекулярные

и полярные компоненты. Также, смолы из мазута обладают большей молекулярной массой, чем из нефти, что объясняется более тяжелым составом мазутных остатков.

5.2.3 Низкотемпературные свойства композиций дизельного топлива с нефтяными смолами

Низкотемпературные свойства композиций ДТ с нефтяными БС, экстрагированными из образца мазута, в различных концентрациях определены в соответствии с методикой, представленной в разделе 3.4.2. Результаты исследования представлены в Таблице 5.15.

Таблица 5.15 – Результаты определения низкотемпературных свойств композиций ДТ с нефтяными БС из образца мазута

Свойство	Концентрация БС, % мас.				
	0,0025	0,0050	0,0100	0,0250	0,0500
Тп, °С	-19	-19	-19	-19	-19
ПТФ, °С	-20	-20	-21	-30	-31
Тз, °С	-29	-32	-32	-32	-38

Исходя из Таблицы 5.15 введение БС из образца мазута в концентрациях 0,0250 и 0,0500 % мас. обеспечивает улучшение марки ДТ до зимней по значениям ПТФ [11]. Добавление БС не оказывает влияния на Тп, относительно свойств исходного ДТ. Депрессия ПТФ, относительно свойств исходного ДТ, варьируется от 1 до 11 °С, достигая максимального значения при добавлении БС в концентрации 0,0500. Депрессия Тз, относительно свойств исходного ДТ, варьируется от 4 до 13 °С, достигая максимального значения при добавлении БС в концентрации 0,0500.

Низкотемпературные свойства композиций ДТ с нефтяными СБС, экстрагированными из образца мазута, в различных концентрациях определены в соответствии с методикой, представленной в разделе 3.4.2. Результаты исследования представлены в Таблице 5.16.

Таблица 5.16 – Результаты определения низкотемпературных свойств композиций ДТ с нефтяными СБС из образца мазута

Свойство	Концентрация СБС, % мас.				
	0,0025	0,0050	0,0100	0,0250	0,0500
Тп, °С	-18	-21	-18	-22	-16
ПТФ, °С	-21	-20	-20	-27	-18
Тз, °С	-27	-33	-28	-32	-29

Исходя из Таблицы 5.16 введение СБС из образца мазута в концентрации 0,0250 % мас. обеспечивает улучшение марки ДТ до зимней по значению ПТФ [11].

Добавление СБС не оказывает влияния на Тп, относительно свойств исходного ДТ. Депрессия ПТФ, относительно свойств исходного ДТ, достигает максимального значения при добавлении СБС в концентрации 0,0250 % мас., однако в концентрации 0,0500 % мас. наблюдается ухудшение показателя на 2 ℃. Депрессия Тз, относительно свойств исходного ДТ, варьируется от 2 до 8 ℃, достигая максимального значения при добавлении СБС в концентрации 0,0050 % мас.

Низкотемпературные свойства композиций ДТ с нефтяными БС, экстрагированными из образца нефти, в различных концентрациях определены в соответствии с методикой, представленной в разделе 3.4.2. Результаты исследования представлены в Таблице 5.17.

Таблица 5.17 – Результаты определения низкотемпературных свойств композиций ДТ с нефтяными БС из образца нефти

Свойство	Концентрация БС, % мас.				
	0,0025	0,0050	0,0100	0,0250	0,0500
Тп, °С	-19	-19	-19	-19	-19
ПТФ, °С	-20	-22	-22	-23	-29
Тз, °С	-27	-27	-31	-30	-34

Исходя из Таблицы 5.17 введение БС из образца нефти в концентрации 0,0500% мас обеспечивает улучшение марки ДТ до зимней по значению ПТФ [11]. Добавление БС не оказывает влияния на Тп, относительно свойств исходного ДТ. Депрессия ПТФ, относительно свойств исходного ДТ, достигает максимального значения при добавлении БС в концентрации 0,0500% мас. Депрессия Тз, относительно свойств исходного ДТ, достигает максимального значения при добавлении БС в концентрации 0,0500% мас.

Низкотемпературные свойства композиций ДТ с нефтяными СБС, экстрагированными из образца нефти, в различных концентрациях определены в соответствии с методикой, представленной в разделе 3.4.2. Результаты исследования представлены в Таблице 5.18.

Таблица 5.18 – Результаты определения низкотемпературных свойств композиций ДТ с нефтяными СБС из образца нефти

Свойство	Концентрация СБС				
	0,0025	0,0050	0,0100	0,0250	0,0500
Тп, °С	-16	-16	-18	-18	-18
ПТФ, °С	-14	-15	-17	-16	-16
Тз, °С	-29	-29	-26	-29	-28

Исходя из Таблицы 5.18 введение СБС из образца нефти в концентрации 0,0025 %мас. ухудшает марку ДТ до летней по значению ПТФ [11]. Добавление СБС не оказывает влияния на Тп, относительно свойств исходного ДТ. Повышение ПТФ, относительно свойств исходного ДТ, варьируется от 3 до 6 ℃, достигая максимального значения при добавлении СБС в концентрации 0,0025 %мас. Депрессия Тз, относительно свойств исходного ДТ, варьируется от 1 до 4 ℃, достигая максимального значения при добавлении СБС в концентрациях 0,0025, 0,0050, 0,0250 %мас.

5.2.4 Анализ влияния нефтяных смол на низкотемпературные свойства дизельного топлива

Влияние концентрации и природы нефтяных смол на низкотемпературные свойства образца исходного ДТ представлено в Таблице 5.19.

Таблица 5.19 – Изменение низкотемпературных свойств ДТ при введении нефтяных смол различной природы и концентрации

Свойство	Концентрация нефтяных смол, % мас.				
	0,0025	0,0050	0,0100	0,0250	0,0500
БС (мазут)					
Тп, °С	0	0	0	0	0
ПТФ, °С	0	0	↓1	↓10	↓11
Тз, °С	↓4	↓7	↓7	↓7	↓13
БС (нефть)					
Тп, °С	0	0	0	0	0
ПТФ, °С	0	↓2	↓2	↓3	↓9
Тз, °С	↓2	↓2	↓6	↓5	↓9
СБС (мазут)					
Тп, °С	↑1	↓2	↑1	↓3	↑3
ПТФ, °С	↓1	0	0	↓7	↑2
Тз, °С	↓2	↓8	↓3	↓7	↓4
СБС (нефть)					
Тп, °С	↑3	↑3	↑1	↑1	↑1
ПТФ, °С	↑6	↑5	↑3	↑4	↑4
Тз, °С	↓4	↓4	↓1	↓4	↓3

Анализ данных, представленных в Таблице 5.19, позволяет выявить зависимость низкотемпературных свойств ДТ от типа, происхождения и концентрации добавляемых нефтяных смол.

Для БС прослеживается тенденция к улучшению ПТФ и Тз (с ростом их содержания в композиции) и отсутствие влияния на Тп. Так, при введении БС, выделенных из мазута, в концентрациях 0,0025 и 0,0050 % мас. изменение ПТФ не зафиксировано, однако увеличение концентрации в композиции от 0,0100 к 0,0250 % мас. сопровождается увеличением депрессии данного показателя с 1 до 11 ℃. Тз при этом снижается монотонно: с увеличением концентрации от 0,0025 к 0,0500 % мас.

депрессия возрастает с 4 до 13 °С. Для БС нефтяного происхождения также наблюдается положительная зависимость между концентрацией и депрессией низкотемпературных свойств: при увеличении концентрации от 0,0025 к 0,0500 % мас. снижение ПТФ увеличивается с 0 до 9 °С, а Тз – с 2 до 9 °С.

Тп при введении СБС, экстрагированных из мазута, изменяется нелинейно: при добавлении их в концентрациях 0,0025 и 0,0100 % мас. наблюдается рост на 1 °С, в концентрации 0,0050 % мас. – снижение на 2 °С, в концентрации 0,0250 % мас – максимальное снижение на 3 °С, а в 0,0500 % мас – рост на 3 °С. ПТФ при введении СБС в концентрациях 0,0025-0,0100 % мас. не изменяется, однако в композиции 0,0250 % мас. достигается снижение на 7 °С, которое при максимальной концентрации 0,0500 % мас. сменяется ростом данного показателя на 2 °С. Тз наиболее эффективно снижается при введении СБС в концентрации 0,0050 % мас. (на 8 °С), тогда как при других концентрациях депрессия составляет от 2 до 7 °С без выраженной зависимости от содержания смол. СБС нефтяного происхождения демонстрируют негативное влияние на низкотемпературные свойства ДТ: Тп стабильно растет на 1-3 °С во всем диапазоне концентраций, ПТФ увеличивается на 3-6 °С. По Тз наблюдается умеренный положительный эффект (снижение на 1-4 °С).

Принципиальное различие между двумя типами смол (БС и СБС) заключается в их взаимодействии с зарождающимися кристаллами н-парафинов.

БС, обладающие меньшей молекулярной массой и полярностью, проявляют себя как классические депрессорные присадки. Во всех исследуемых композициях ДТ с БС Тп остается на уровне исходного топлива. Это свидетельствует о том, что молекулы смол не влияют на процесс зарождения центров кристаллизации н-парафинов, а начинают действовать на стадии их роста, адсорбируясь на поверхности кристаллов и препятствуя образованию пространственной структуры (Рисунок 5.7 а).

СБС, имея более высокую молекулярную массу и выраженную полярность, демонстрируют повышенную поверхностную активность по отношению к твердой фазе. Смолы выступают в роли дополнительных центров кристаллизации и практически во всех композициях вызывают повышение Тп. Их полярные функциональные группы способствуют более раннему началу фазового перехода, что согласуется с представлениями о способности инициировать кристаллизацию н-парафинов высокомолекулярными полярными компонентами.

БС, экстрагированные из мазута, характеризуются более высокой молекулярной массой по сравнению с БС из нефти и показывают более высокую депрессорную активность. При максимальной концентрации 0,0500 % мас. снижение Тз для БС из мазута

достигает 13 °С, тогда как для БС из нефти – 9 °С. Смолы мазутного происхождения, сформировавшиеся в процессе более глубокой термической деструкции, обладают наилучшей способностью к адсорбции на поверхности кристаллов н-парафинов и модификации их роста.

СБС нефтяного происхождения, несмотря на меньшую молекулярную массу по сравнению с СБС из мазута, показывают наихудший результат. Это позволяет предположить, что для полярных СБС определяющее значение имеет наличие и расположение функциональных групп, а не размер молекул. СБС из нефти повышают ПТФ, что указывает на формирование кристаллов с такой пространственной структурой, которая способствует более быстрому засорению топливного фильтра. Однако, СБС из мазута, обладающие более высокой молекулярной массой, при добавлении их в определенных концентрациях (0,0050 и 0,0250 % мас.) улучшают низкотемпературные свойства ДТ, что согласуется с представлениями о возможности полярных нефтяных смол выступать в роли диспергаторов (присоединяясь к н-парафинам «рвут» их за счет высокой полярности).

Таким образом, по совокупности показателей максимальной эффективностью обладают БС, экстрагированные из мазута, при добавлении в концентрации 0,0500 % мас. Композиция обеспечивает максимальное снижение ПТФ (на 11 °С) и Тз (на 13 °С) при неизменном значении Тп относительно исходного ДТ.

5.2.5 Низкотемпературные свойства композиций дизельного топлива с нефтяными смолами и депрессорной присадкой

Низкотемпературные свойства композиций ДТ с ДП и нефтяными БС, экстрагированными из образца мазута, в различных концентрациях определены в соответствии с методикой, представленной в разделе 3.4.2. Результаты исследования представлены в Таблице 5.20.

Таблица 5.20 – Результаты определения низкотемпературных свойств композиций ДТ с ДП и нефтяными БС из образца мазута

Свойство	Концентрация БС, % мас.				
	0,0025	0,0050	0,0100	0,0250	0,0500
Тп, °С	-19	-19	-19	-19	-20
ПТФ, °С	-40	-36	-43	-35	-42
Тз, °С	-52	-49	-45	-47	-49

Исходя из Таблицы 5.20 введение БС из образца мазута обеспечивает повышение эффективности действия ДП. Добавление БС не оказывает влияния на Тп, относительно свойств композиции ДТ с ДП. Депрессия ПТФ, относительно свойств композиции ДТ

с ДП, варьируется от 1 до 9 ℃, достигая максимального значения при добавлении БС в концентрации 0,0100% мас. Депрессия Тз, относительно свойств композиции ДТ с ДП, достигает максимума при добавлении БС в концентрации 0,0025 % мас., однако другие концентрации ухудшают данный показатель или не изменяют его.

Низкотемпературные свойства композиций ДТ с ДП и нефтяными СБС, экстрагированными из образца мазута, в различных концентрациях определены в соответствии с методикой, представленной в разделе 3.4.2. Результаты исследования представлены в Таблице 5.21.

Таблица 5.21 – Результаты определения низкотемпературных свойств композиций ДТ с ДП и нефтяными СБС из образца мазута

Свойство	Концентрация СБС, % мас.				
	0,0025	0,0050	0,0100	0,0250	0,0500
Тп, °С	-18	-18	-18	-18	-18
ПТФ, °С	-30	-36	-34	-42	-34
Тз, °С	-47	-52	-52	-52	-52

Исходя из Таблицы 5.21 введение СБС из образца мазута обеспечивает повышение эффективности действия ДП при определенном содержании данного компонента. Добавление СБС не оказывает влияния на Тп, относительно свойств композиции ДТ с ДП. Депрессия ПТФ, относительно свойств композиции ДТ с ДП, достигает максимального значения при добавлении СБС в концентрации 0,0250 % мас., однако другие концентрации ухудшают данный показатель или не изменяют его. Депрессия Тз, относительно свойств композиции ДТ с ДП, достигает максимума при добавлении СБС в концентрациях 0,0050; 0,0100; 0,0250; 0,0500 % мас., однако добавление в концентрации 0,0025% мас. ухудшает данный показатель.

Низкотемпературные свойства композиций ДТ с ДП и нефтяными БС, экстрагированными из образца нефти, в различных концентрациях определены в соответствии с методикой, представленной в разделе 3.4.2. Результаты исследования представлены в Таблице 5.22.

Таблица 5.22 – Результаты определения низкотемпературных свойств композиций ДТ с ДП и нефтяными БС из образца нефти

Свойство	Концентрация БС, % мас.				
	0,0025	0,0050	0,0100	0,0250	0,0500
Тп, °С	-19	-19	-19	-19	-19
ПТФ, °С	-32	-32	-37	-34	-37
Тз, °С	-45	-45	-47	-52	-48

Исходя из Таблицы 5.22 введение БС из образца нефти обеспечивает повышение эффективности действия ДП при определенном содержании данного компонента. Добавление БС не оказывает влияния на Тп, относительно свойств композиции ДТ с ДП. Депрессия ПТФ, относительно свойств композиции ДТ с ДП, достигает максимального значения при добавлении БС в концентрациях 0,0100 и 0,0500% мас., однако другие концентрации ухудшают данный показатель. Депрессия Тз, относительно свойств композиции ДТ с ДП, достигает максимума при добавлении в концентрации 0,0250 % мас., однако добавление других концентраций ухудшает данный показатель.

Низкотемпературные свойства композиций ДТ с ДП и нефтяными СБС, экстрагированными из образца нефти, в различных концентрациях определены в соответствии с методикой, представленной в разделе 3.4.2. Результаты исследования представлены в Таблице 5.23.

Таблица 5.23 – Низкотемпературные свойства композиций ДТ с ДП и нефтяными СБС из образца нефти

Свойство	Концентрация СБС, % мас.				
	0,0025	0,0050	0,0100	0,0250	0,0500
Тп, °С	-19	-19	-19	-18	-17
ПТФ, °С	-32	-31	-35	-29	-33
Тз, °С	-50	-49	-52	-47	-48

Исходя из Таблицы 5.23 введение СБС из образца нефти обеспечивает повышение эффективности действия ДП при определенном содержании данного компонента. Добавление СБС не оказывает влияния на Тп, относительно свойств композиции ДТ с ДП. Депрессия ПТФ, относительно свойств композиции ДТ с ДП, достигает максимального значения при добавлении в концентрации 0,0100 % мас., однако другие концентрации ухудшают данный показатель. Депрессия Тз, относительно свойств композиции ДТ с ДП, достигает максимума при добавлении в концентрации 0,0100 % мас., однако добавление концентраций 0,0250; 0,0500 % мас. ухудшает данный показатель.

5.2.6 Анализ влияния нефтяных смол на эффективность действия депрессорной присадки

Влияние концентрации и природы нефтяных смол на эффективность действия ДП представлено в Таблице 5.24.

Таблица 5.24 – Изменение низкотемпературных свойств композиции ДТ с ДП при введении нефтяных смол различной природы и концентрации

Свойство	Концентрация нефтяных смол, % мас.				
	0,0025	0,0050	0,0100	0,0250	0,0500
БС (мазут)					
Тп, °С	0	0	0	0	↓1
ПТФ, °С	↓6	↓2	↓9	↓1	↓8
Тз, °С	↓3	0	↑4	↑2	0
БС (нефть)					
Тп, °С	0	0	0	0	0
ПТФ, °С	↑2	↑2	↓3	0	↓3
Тз, °С	↑4	↑4	↑2	↓3	↑1
СБС (мазут)					
Тп, °С	↑1	↑1	↑1	↑1	↑1
ПТФ, °С	↑4	↓2	0	↓8	0
Тз, °С	↑2	↓3	↓3	↓3	↓3
СБС (нефть)					
Тп, °С	0	0	0	↑1	↑2
ПТФ, °С	↑2	↑3	↓1	↑5	↑1
Тз, °С	↓1	0	↓3	↑2	↑1

Анализ данных Таблицы 5.24 показывает, что зависимость низкотемпературных свойств композиции ДТ с ДП от концентрации нефтяных смол носит немонотонный характер с экстремумами.

Введение нефтяных смол различной природы и концентрации не оказывает значимого влияния на Тп композиции ДТ с ДП.

Наибольший положительный эффект демонстрируют БС из мазута, добавленные в концентрации 0,0100 % мас., которые максимально снижают ПТФ на 9 °С. Добавление СБС из мазута в концентрации 0,0250 % мас. также усиливает действие ДП, снижая ПТФ на 8 °С и Тз на 3 °С. Стабильное снижение ПТФ на 3 °С наблюдается при добавлении БС из нефти в концентрациях 0,0100; 0,0500 % мас. и Тз на 3 °С в концентрации 0,0250 % мас. Также, Тз стабильно снижается на 3 °С при добавлении СБС, экстрагированных из мазута, в концентрациях 0,0050-0,0500 % мас. Полученные результаты свидетельствуют о синергетическом взаимодействии указанных типов смол с ДП.

Наиболее выраженное снижение эффективности действия ДП наблюдается при добавлении СБС из нефти: при добавлении в концентрации 0,0250 % мас. значение ПТФ достигает пика роста (на 5 °С). Добавление БС из нефти в концентрациях 0,0025 и 0,0050 % мас. также ухудшает эффективность ДП, повышая ПТФ на 2 °С и Тз на 4 °С.

Для СБС из мазута, добавленных в концентрации 0,0025 % мас., наблюдается пик роста ПТФ на 4 ℃, однако при добавлении других концентраций этот тип смол усиливает действие ДП. Добавление БС из мазута в концентрации 0,0250 % мас. показывает худший результат улучшения эффективности ДП по значению ПТФ (снижение на 1 ℃) по сравнению с композициями в других концентрациями.

Исходя из полученных тенденций, БС способны эффективно адсорбироваться на поверхности растущих кристаллов н-парафинов, дополняя действие ДП. Однако, в зависимости от концентрации БС, наблюдаются два типа эффектов: при определенных концентрациях достигается усиление действия присадки, при других – снижение ее эффективности.

Характер влияния СБС на действие ДП также различается. В некоторых случаях наблюдается повышение эффективности присадки, выражающееся в стабильном улучшении Тз и снижении ПТФ при оптимальных концентрациях, что свидетельствует о согласованном взаимодействии компонентов. В других случаях наблюдается ослабление действия ДП, проявляющееся в ухудшении низкотемпературных свойств композиций, что обусловлено несовместимостью компонентов при определенных концентрациях СБС, которая нарушает механизм ингибирования роста кристаллов н-парафинов.

Смолы мазутного происхождения, имеющие более ароматизированную структуру, показывают выраженный синергизм с ДП, обеспечивая значительное улучшение ПТФ. Наиболее отчетливо преимущество мазутного сырья проявляется для СБС. Смолы мазутного происхождения совместимы с ДП и усиливают ее действие, тогда как смолы нефтяного происхождения приводят к снижению ее эффективности, ухудшая низкотемпературные свойства ДТ.

Наилучший результат по улучшению эффективности действия ДП достигнут при добавлении СБС, экстрагированных из мазута, в концентрации 0,0250 % мас.. Данная композиция обеспечивает наиболее сбалансированное улучшение низкотемпературных свойств: снижение ПТФ на 8 ℃ и Тз на 3 ℃.

Полученные результаты подтверждают депрессорное действие нефтяных смол по адсорбционному механизму на этапах формирования и упрочнения парафинового каркаса. Выявленный диспергирующий эффект ряда нефтяных смол делает их перспективными компонентами не только депрессорных, но депрессорно-диспергирующих композиций для ДТ (Рисунок 5.7 б).

5.2.7 Рекомендации по компаундированию дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами вовлечением нефтяных смол

На основании проведенных исследований влияния нефтяных смол различного типа и происхождения на низкотемпературные свойства исходного ДТ и ДТ в композиции с ДП разработаны рекомендации по компаундированию.

Для исходного ДТ рекомендуется использование БС, экстрагированных из мазута. Оптимальным решением является композиция с добавлением БС в концентрации 0,0500 % мас., которая обеспечивает максимальное снижение Тз на 13 ℃ и ПТФ на 11 ℃. Данная композиция может быть использована для получения зимних марок ДТ с улучшенными низкотемпературными свойствами.

Наиболее перспективным компонентом, усиливающим действие ДП, являются СБС мазутного происхождения. Оптимальной концентрацией для вовлечения таких смол является 0,0250 % мас., при которой достигается снижение ПТФ на 8 ℃ относительно композиции ДТ с ДП. Также, СБС из мазута обладают способностью к стабильному снижению Тз на 3 ℃ во всем диапазоне исследуемых концентраций, за исключением наименьшей, что позволяет повысить эффективность действия ДП без увеличения содержания смол. Данная композиция может быть основой для разработки методов получения ДТ арктических марок, так как обеспечивает синергетический эффект действия СБС и ДП.

При необходимости улучшения преимущественно значения ПТФ может быть использована композиция ДТ с ДП и БС из мазута, добавляемыми в концентрации 0,0100 % мас., которая обеспечивает снижение данного показателя на 9 °С. Однако, для такой композиции наблюдается повышение Тз на 4 °С, что требует дополнительной корректировки состава.

Рекомендуется избегать использования СБС нефтяного происхождения в композиции с ДП, так как они проявляют несовместимость, которая приводит к ухудшению ПТФ и нестабильному поведению Тз.

Разработанные рекомендации позволяют подобрать тип и оптимальную концентрацию нефтяных смол при производстве ДТ с улучшенными низкотемпературными свойствами. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации рецептур товарных топлив и разработки технологических процессов компаундирования на НПЗ.

5.3 Уточненный механизм действия депрессорных присадок с учетом влияния соединений дизельного топлива

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что действие ДП в ДТ имеет комплексный многостадийный характер и не может быть полностью описано только одним из известных механизмов. Прямое установление механизма затруднено, поскольку низкотемпературное структурообразование является динамическим процессом, включающим зарождение, рост и агрегацию кристаллов , образование пространственного каркаса, ухудшение фильтруемости и потерю подвижности топлива.

В связи с этим механизм действия присадки оценивали на основании косвенных экспериментальных признаков – изменения термодинамических параметров – низкотемпературных свойств топлива при управляемом варьировании его состава. Анализ полученных данных позволил выявить закономерности, отражающие взаимодействие присадки с н-парафинами и другими компонентами топлива.

Сопоставление полученных данных с существующими теоретическими представлениями показало, что нуклеационный, адсорбционный и сокристаллизационный механизмы по отдельности не объясняют всю совокупность результатов. Установлено, что эти механизмы не являются альтернативными, а представляют собой взаимодополняющие стадии единого процесса: нуклеация проявляется при зарождении парафиновых кристаллов, адсорбция – при их росте и агрегации, а сокристаллизация – при структурном соответствии между фрагментами присадки и определенными н-парафинами.

При этом действие присадки нельзя рассматривать в отрыве от состава ДТ. Наличие ароматических, гетероатомных и смолистых компонентов влияет на кристаллизацию н-парафинов, морфологию твердой фазы, взаимодействие присадки с кристаллами и процессы агрегации.

Таким образом, на основании проведенного управляемого эксперимента установлен общий комплексный механизм действия ДП в ДТ. Он объединяет нуклеационный, адсорбционный и сокристаллизационный механизмы, вклад которых определяется составом топлива, природой кристаллизующихся н-парафинов, наличием полярных и смолистых компонентов, а также стадией низкотемпературного структурообразования.

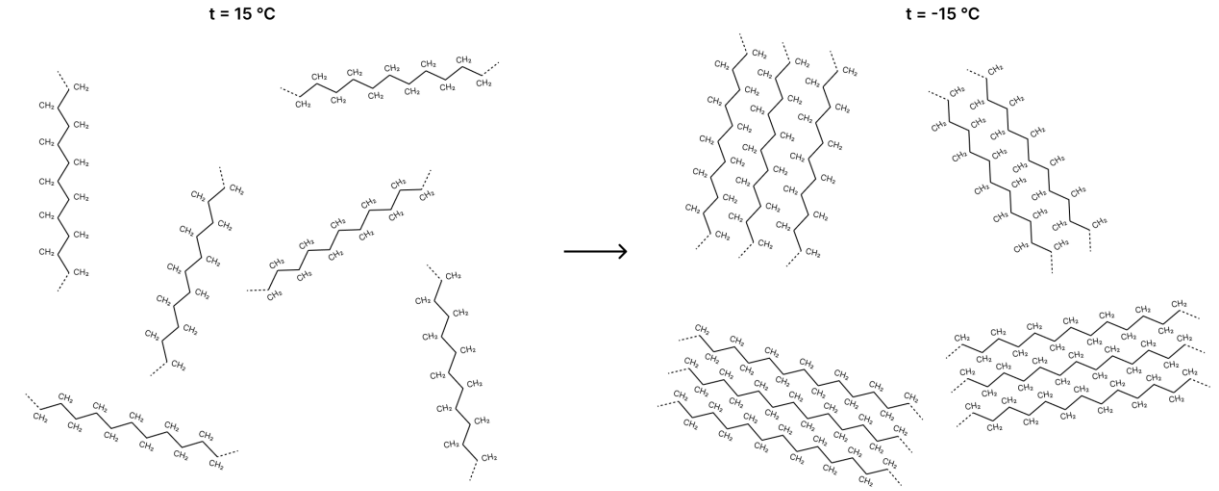
Установленный механизм действия ДП можно представить следующим образом:

1. Нуклеационный механизм

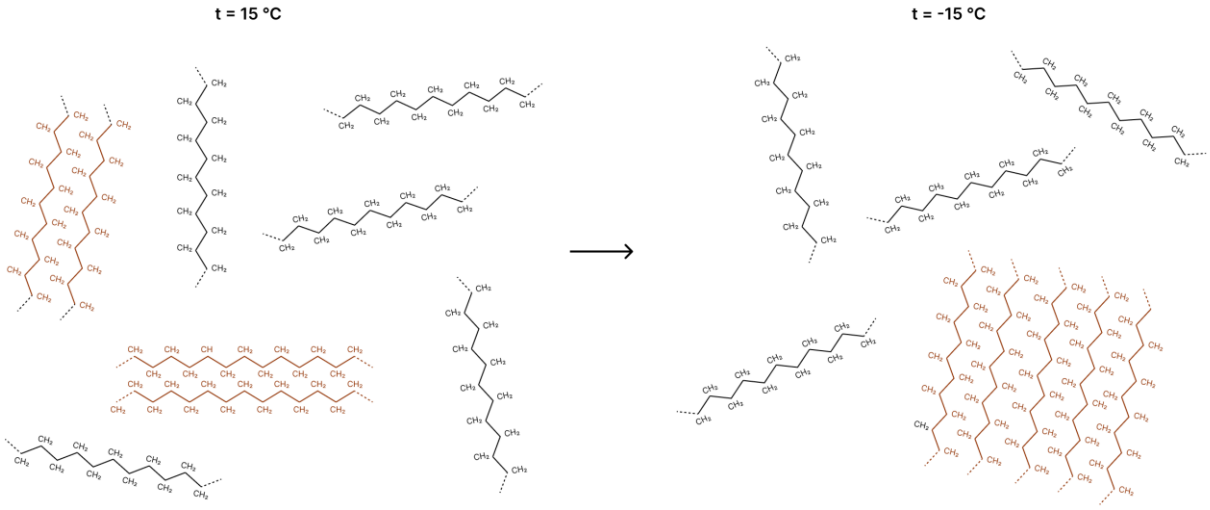
На начальном этапе охлаждения происходит зарождение кристаллов н-парафиновых углеводородов. Введение в топливо н-парафинов и н-парафиновых фракций способствует увеличению числа начальных центров кристаллизации.

В результате формируется большее количество кристаллов меньшего размера, что снижает вероятность образования крупных парафиновых агрегатов (Рисунок 5.5).

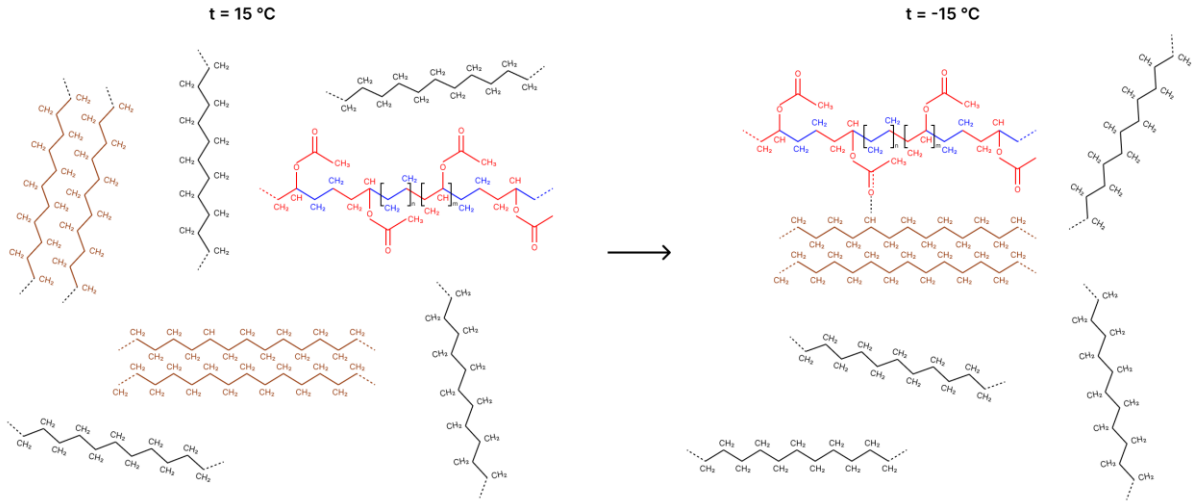
Установлено, что особую роль играют тяжелые н-парафины. При их введении в небольших количествах в топливо облегченного состава эффективность действия ДП повышается. Это связано с тем, что тяжелые н-парафины кристаллизуются раньше, чем более легкие компоненты, и обеспечивают более раннее появление зародышей кристаллов. Таким образом, действие присадки начинается уже на ранней стадии формирования твердой фазы.



а)



б)



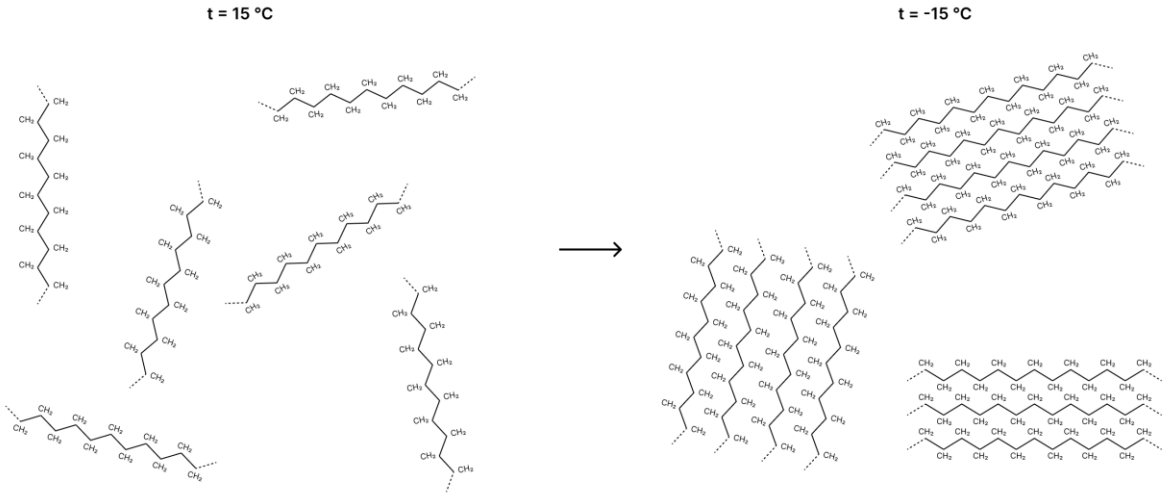
в)

Рисунок 5.5 – Нуклеационный механизм: а) – без добавления ДП и дополнительных центров кристаллизации, б) – в присутствии дополнительных центров кристаллизации, в) – в присутствии ДП и дополнительных центров кристаллизации

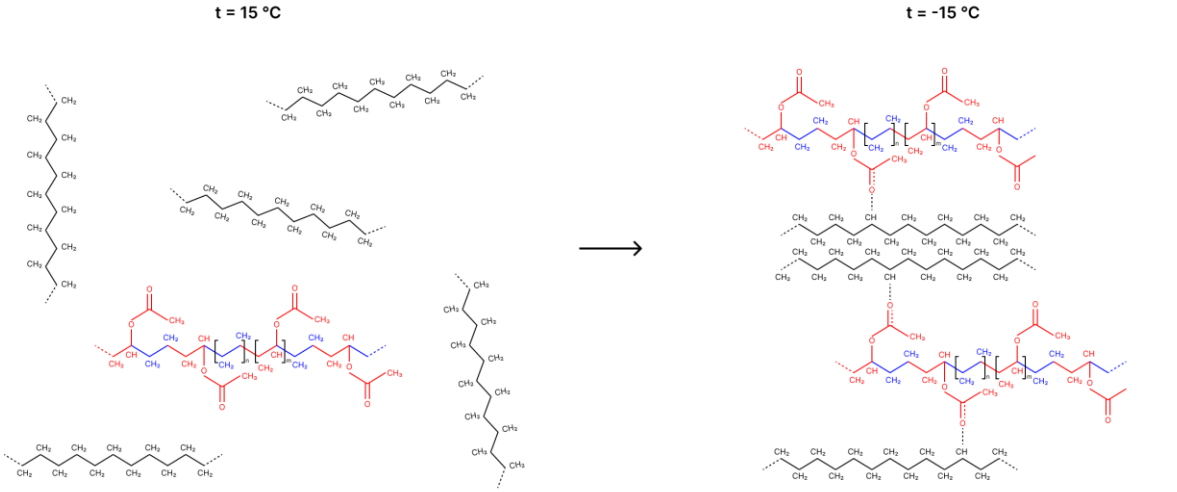
2. Адсорбционный механизм

После образования первичных кристаллов начинает проявляться адсорбционный механизм. Молекулы ДП взаимодействуют с поверхностью парафиновых кристаллов, изменяют условия их роста и препятствуют укрупнению, срастанию и агрегации. За счет этого ограничивается формирование крупных кристаллических структур и ослабляется образование пространственного каркаса (Рисунок 5.6 б).

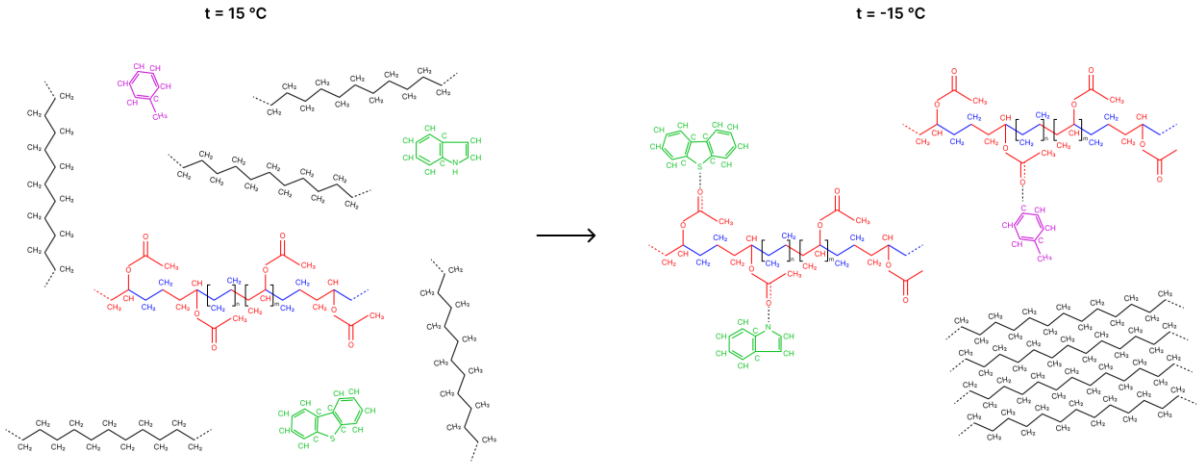
Эффективность этой стадии существенно зависит от состава топливной среды. Установлено, что ароматические углеводороды и гетероатомные соединения серы и азота снижают эффективность действия ДП. Это объясняется их большей полярностью и способностью конкурировать с парафиновыми кристаллами за взаимодействие с молекулами присадки. В результате часть присадки связывается с полярными компонентами топлива, и ее эффективная концентрация на поверхности парафиновых кристаллов уменьшается (Рисунок 5.6 в).



а)



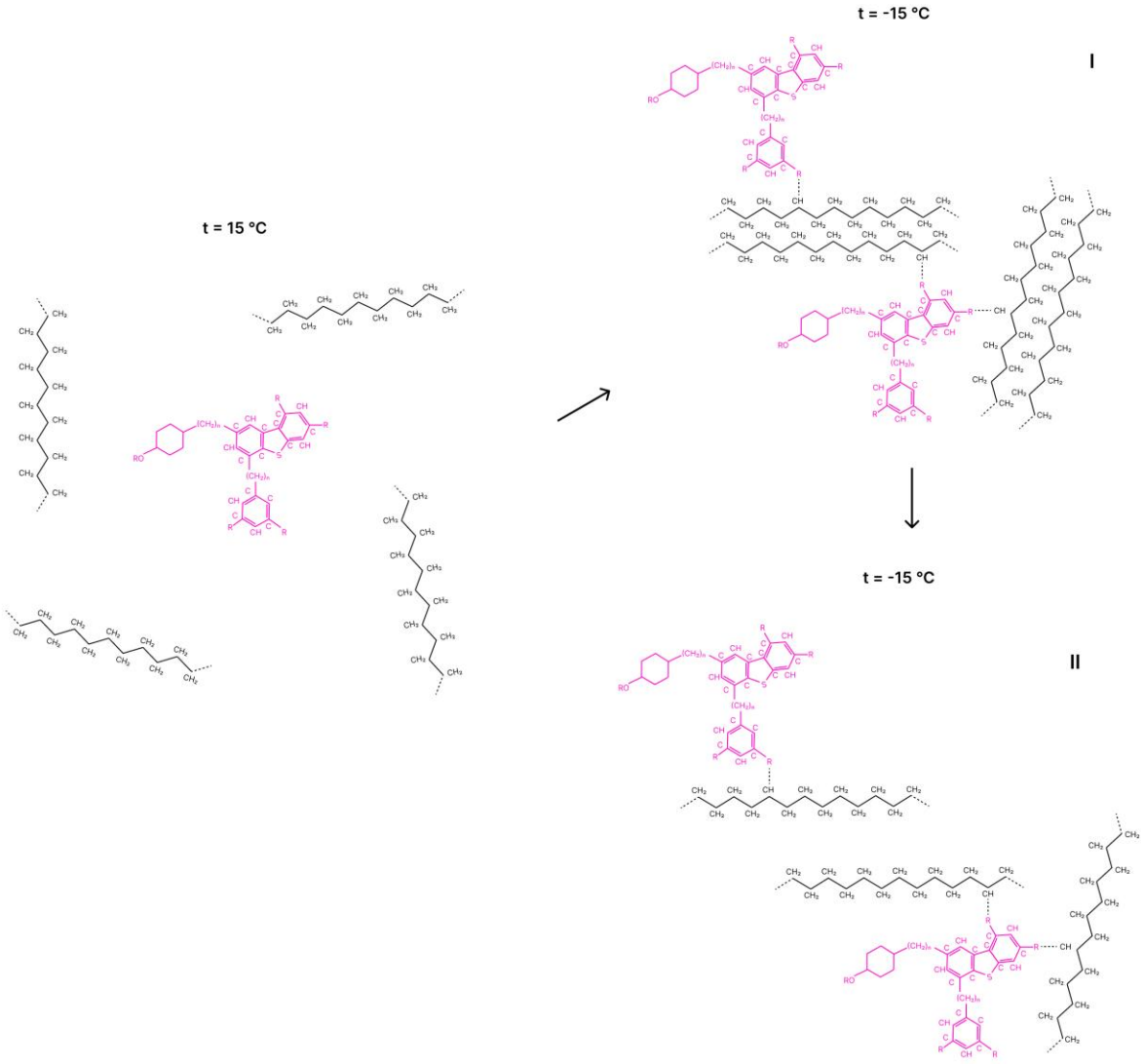
б)



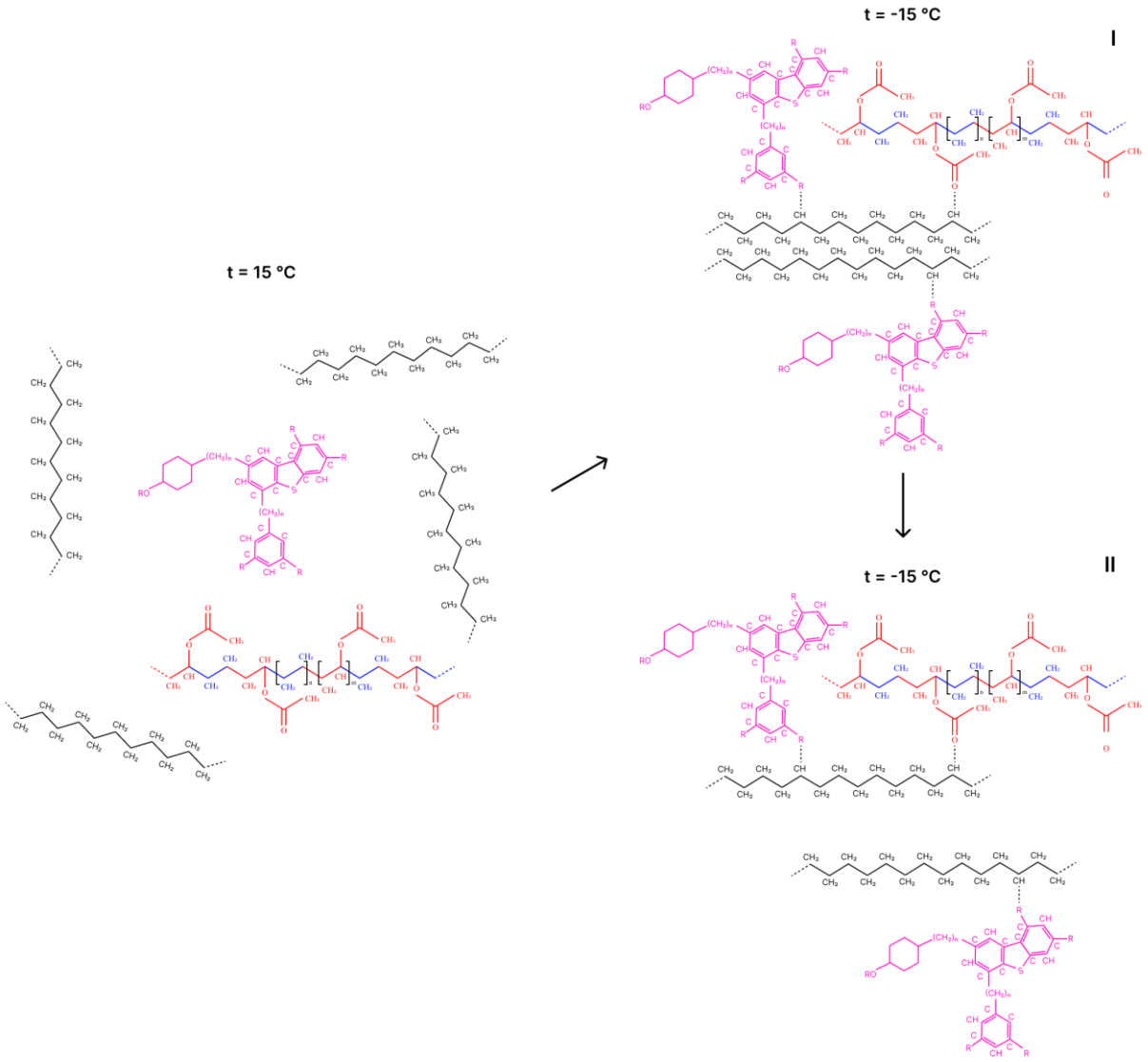
в)

Рисунок 5.6 – Адсорбционный механизм: а) – без добавления ДП, б) – в присутствии ДП, в) – в присутствии гетероатомных/ароматических соединений и ДП

Также установлено, что отдельную роль выполняют нефтяные смолы. Благодаря высокой молекулярной массе, полярности и способности к ассоциативным взаимодействиям они могут адсорбироваться на поверхности парафиновых кристаллов и препятствовать их срастанию. Кроме того, смолы проявляют диспергирующее действие: затрудняют образование крупных агрегатов и способствуют сохранению парафиновой фазы в более раздробленном состоянии. Поэтому смолы можно рассматривать как природные депрессорно-диспергирующие компоненты ДТ (Рисунок 5.7 а, б).



а)



б)

Рисунок 5.7 – Адсорбционный механизм: а) – в присутствии смол (нефтяные смолы действуют как I – депрессоры, II – диспергаторы), б) – в присутствии смол и ДП (нефтяные смолы действуют как I – депрессоры, II – диспергаторы)

3. Сокристаллизационный механизм

Параллельно с адсорбцией может проявляться сокристаллизационный механизм. Он связан со структурным соответствием между углеводородными фрагментами присадки и определенными н-парафинами. При таком соответствии боковые цепи присадки частично встраиваются в растущую парафиновую фазу или ориентируются на ее поверхности, нарушая регулярный рост кристаллов (Рисунок 5.8).

Полученные данные показывают, что сокристаллизация имеет избирательный характер. Улучшение низкотемпературных свойств при добавлении гептадекана может быть связано с близостью длины его углеводородной цепи к боковым фрагментам используемой присадки. При добавлении цетана, генейкозана и докозана аналогичного эффекта не наблюдалось. Это свидетельствует о том, что реализация

сокристаллизационного механизма зависит не только от наличия н-парафинов, но и от их индивидуального строения и молекулярно-массового распределения.

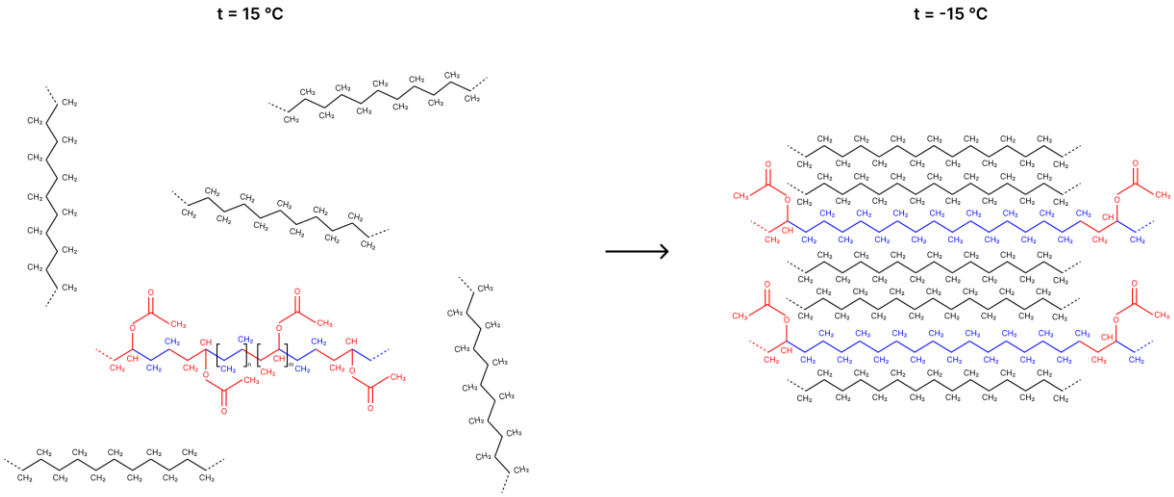


Рисунок 5.8 – Сокристаллизационный механизм

Таким образом, полученные данные позволяют рассматривать нуклеационный, адсорбционный и сокристаллизационный механизмы не как конкурирующие теории, а как взаимодополняющие стадии единого процесса (Рисунок 5.9).



Рисунок 5.9 – Уточненный механизм действия ДП

5.4 Практические рекомендации по получению низкозастывающих марок дизельного топлива добавлением депрессорных присадок с учетом влияния состава дизельного топлива

На основании полученных экспериментальных данных был разработан универсальный алгоритм (Рисунок 5.10) выбора способа повышения эффективности действия ДП в ДТ. Предложенный алгоритм основан на предварительной оценке группового и углеводородного состава топлива, поскольку именно состав топливной системы определяет характер взаимодействия депрессорной присадки с н-парафиновыми, ароматическими углеводородами и гетероатомными соединениями. Блок-схема позволяет определить наиболее целесообразное направление улучшения низкотемпературных свойств ДТ.

В соответствии с предложенной схемой первым этапом является анализ группового состава ДТ. При содержании ароматических углеводородов и/или гетероатомных соединений выше 10 % мас. необходимо учитывать возможное снижение эффективности действия ДП вследствие конкурентного взаимодействия присадки с полярными компонентами топлива. Если проведение гидроочистки не планируется, рекомендуется применять более эффективные ДП и увеличивать их концентрацию до оптимального значения.

Далее проводится анализ молекулярно-массового распределения н-парафиновых углеводородов и их общего содержания. Если содержание н-парафинов находится в диапазоне 25-35 % мас., а тяжелые н-парафины присутствуют в количестве 1,00-1,5 % мас., можно ожидать высокой эффективности действия присадки; в этом случае возможно снижение концентрации ДП без существенной потери эффекта.

При содержании н-парафинов менее 25 % мас. и недостатке тяжелых н-парафиновых углеводородов рекомендуется введение малых концентраций тяжелых н-парафинов, выполняющих роль начальных центров кристаллизации. Это способствует более упорядоченному формированию парафиновой фазы и повышению эффективности действия ДП.

Если содержание н-парафинов превышает 35 % мас., а традиционный подбор ДП не обеспечивает требуемого улучшения низкотемпературных свойств, целесообразно введение нефтяных смол. Нефтяные смолы способны повышать эффективность действия присадки за счет своего депрессорно-диспергирующего эффекта.

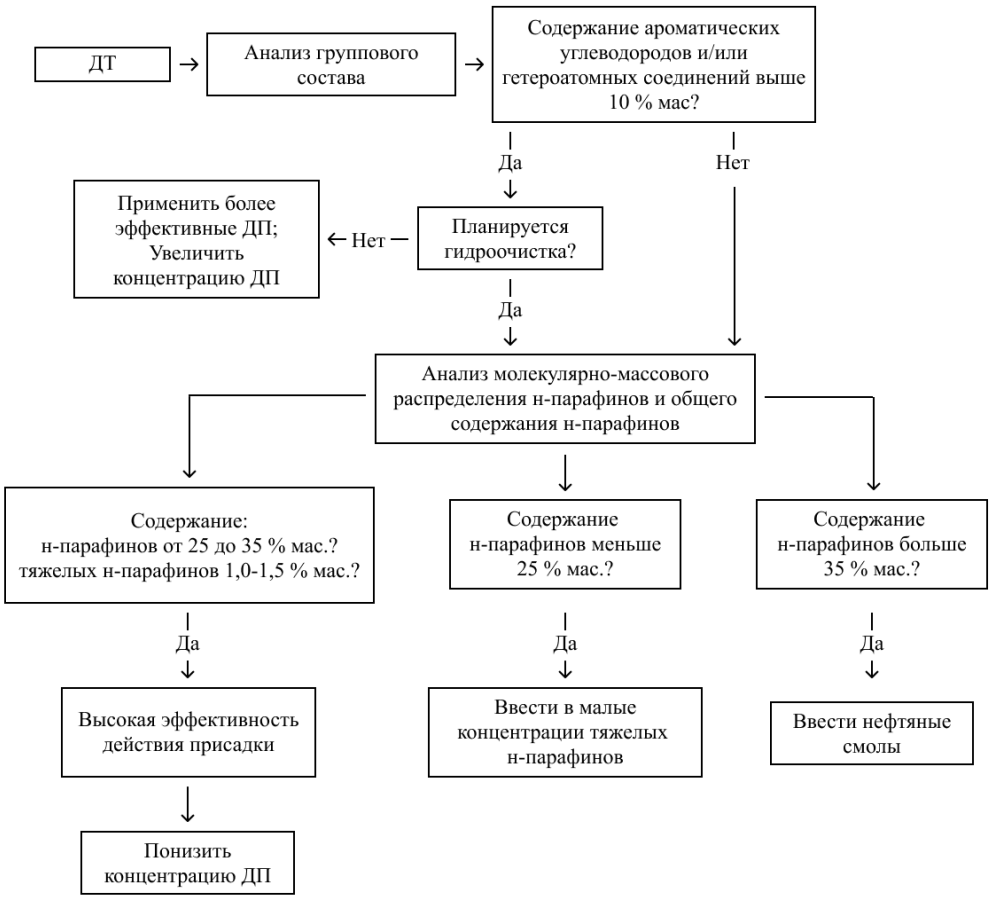


Рисунок 5.10 – Блок-схема алгоритма выбора способа повышения эффективности действия ДП

Выводы

В ходе работы были получены следующие результаты:

1) На основе анализа экспериментальных данных по использованию различных ДП на образцах ДТ в широком диапазоне варьирования его состава и характеристик (ПТФ топлив от -7 до -46 °С; содержание н-парафинов от 21,34 до 39,75 % мас., содержание ароматических углеводородов от 7,63 до 14,67 % мас.) установлены параметры состава ДТ, определяющие механизм и эффективность действия ДП, а именно общее содержание н-парафиновых, ароматических и гетероатомных соединений, молекулярно-массовое распределение н-парафинов. Показано, что наибольшая эффективность действия ДП достигается на образцах ДТ, характеризующихся общим содержанием н-парафинов в пределах 25-35 % мас.; содержанием ароматических углеводородов, не превышающим 10 % мас.; содержанием твердых н-парафинов (C_{14+}), приблизительно соответствующим содержанию жидких н-парафинов (до C_{13}); содержанием тяжелых н-парафинов (C_{21+}) в пределах 1,0-1,5 % мас.

2) В условиях управляемого эксперимента по изменению состава топлива выявлены закономерности влияния содержания и структуры гетероатомных соединений и ароматических углеводородов в составе ДТ на механизм и эффективность действия ДП. Установлено, что гетероатомные соединения и ароматические углеводороды оказывают негативный эффект на действие депрессоров. Показано, что отрицательное влияние тем сильнее, чем полярнее молекулы соединения, так добавление дибензотиофена оказывает более негативное влияние чем 4,6-диметилдибензотиофена (дипольный момент дибензотиофена выше в 1,32 раза), индола более негативное влияние чем пара-фенилендиамина (дипольный момент индола выше в 13 раз), тетралина более негативное влияние чем толуола (дипольный момент тетралина выше в 1,4 раза). Данный эффект свидетельствует о действии ДП по адсорбционному механизму на этапах формирования и упрочнения парафинового каркаса.

3) Выявлены закономерности влияния содержания и структуры н-парафиновых углеводородов в составе ДТ на механизм и эффективность действия ДП. Установлено, что с увеличением длины углеводородной цепи н-парафинов эффективность действия ДП изменяется нелинейно, достигая максимального повышения при добавлении гептадекана, что объясняется оптимальным соответствием длины боковых цепей присадки длине углеводородной цепи данного углеводорода, что свидетельствует о возможной реализации сокристаллизационного механизма действия ДП на этапе формирования парафинового каркаса. Установлено, что добавление небольших концентраций (1-3 % об.) тяжелых н-парафинов (генейкозана, докозана) позволяет повысить эффективность действия

депрессоров (максимально на 6 °С), за счет образования дополнительных центров кристаллизации, что свидетельствует о нуклеационном механизме действия присадки на начальном этапе.

4) Установлены закономерности влияния добавления н-парафиновых фракций различной природы (из нефти, мазута и высокопарафинистой фракции нефти) на механизм и эффективность действия ДП. Установлено, что добавление наиболее тяжелых н-парафинов из мазута, оказывает наилучший эффект по сравнению с н-парафинами из нефти и высокопарафинистой фракции, и позволяет улучшить ПТФ топлива без добавления присадки максимально на 10 °С. Показано, что повысить эффективность действия ДП в отношении ПТФ можно добавлением н-парафинов из высокопарафинистой фракции и мазута, а в отношении Тз – только добавлением н-парафинов из высокопарафинистой фракции (наибольший эффект достигается в концентрации 0,0200 % мас.). Добавление н-парафинов из нефти снижает эффективность действия ДП. Данный эффект наблюдается за счет того, что н-парафиновые фракции создают в топливе необходимую концентрацию начальных центров кристаллизации, что свидетельствует о нуклеационном механизме действия ДП на начальном этапе.

5) Выявлены закономерности влияния происхождения (мазутные и нефтяные), типа (БС и СБС) и концентрации нефтяных смол на низкотемпературные свойства ДТ. Показано, что для БС существует тенденция к улучшению низкотемпературных свойств с ростом их концентрации в ДТ. Выявлено, что наибольшим положительным эффектом (11 °С) обладают БС мазутного происхождения при добавлении их в наибольшей концентрации (0,0500 % мас.). Выдвинуто предположение о различном действии БС и СБС на стадиях зарождения и роста кристаллов н-парафинов. Установлены закономерности влияния нефтяных смол на эффективность действия ДП. Выявлено, что смолы мазутного происхождения в ряде концентраций проявляют синергетическое взаимодействие с присадкой и способствуют дополнительному улучшению низкотемпературных свойств ДТ по сравнению со смолами нефтяного происхождения. Сформулирован механизм депрессорно-диспергирующего действия нефтяных смол в ДТ.

6) Разработан уточненный механизм действия ДП с учетом влияния соединений, входящих в состав ДТ. Механизм объединяет нуклеационную теорию на начальных этапах действия депрессора, адсорбционную и сокристаллизационную концепцию на этапах формирования и упрочнения парафинового каркаса. На основе уточненного механизма разработан универсальный алгоритм повышения эффективности действия ДП, пригодный для ДТ любого состава, позволяющий выбирать присадки и их оптимальные концентрации, а также тип и концентрацию веществ, усиливающих действие депрессоров.

Список литературы

1. Анализ рынка дизельного топлива в России в 2021-2025 гг., прогноз на 2026-2030 гг. Источник: [Электронный ресурс]. – URL: https://businesstat.ru/catalog/id9732/.

2. Экспорт дизельного топлива. Источник: [Электронный ресурс]. – URL: https://mktdt.ru/news/11806.

3. Карташевич А.Н. Топливо, смазочные материалы и технические жидкости: учебное пособие / А.Н. Карташевич, В.С. Товстыка, А.В. Гордеенко. – Минск: Новое знание, 2014. – 421 с.

4. Вербицкий В.В. Эксплуатационные материалы: учебное пособие / В.В. Вербицкий, В.С. Курасов, А.Б. Шепелев. – 3-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2019. – 76 с.

5. Справочник нефтепереработчика: Справочник / Под ред. Г.А. Ластовкина, Е.Д. Радченко и М.Г. Рудина. – Л.: Химия, 1986. – 648 с.

6. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / И.Г. Анисимов, К.М. Бадыштова, С.А. Бнатов и др.; под ред. В.М. Школьникова. Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: Издательский центр «Техинформ», 1999. – 596 с.: ил. – ISBN 5-89551-006-X.

7. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. – Уфа: Гилем, 2002. 672 с. – ISBN 5-7501-0296-3.

8. Магарил Е.Р. Моторные топлива: учебное пособие / Е.Р. Магарил, Р.З. Магарил. – 2-е изд. –М.: КДУ, 2015. – 160 с.

9. Нефтепродукты: Свойства, качество, применение: Справочник / Под ред. проф. Б.В. Лосикова. – Москва: Химия, 1966. – 776 с., 1 л. граф.: ил.

10. Гайнуллин Р.Р., Гизятуллин Э.Т., Солодова Н.Л., Абдуллин А.И. Получение низкозастывающих нефтепродуктов методами депарафинизации // Вестник казанского технологического университета. – 2013. – № 10. – с. 257-265.

11. ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия (с Поправками)» [Электронный ресурс]. – URL: http://docs.cntd.ru/document/1200107826.

12. ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009) «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия (с Поправками, с Изменением N 1)» [Электронный ресурс]. – URL: https://docs.cntd.ru/document/1200108413.

13. ТР ТС 013/2011 Технический регламент Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» (с изменениями на 24 ноября 2023 года). – URL: http://docs.cntd.ru/document/902307833.

14. Данилов А.М. Введение в химмотологию. – М.: Издательство «Техника». – ООО «ТУМА ГРУПП», 2003. – 464 с. – ISBN 5-93969-020-3.

15. Аминов Л.А. Об улучшении низкотемпературных свойств дизельного топлива путем подбора физико-химического состава / Л.А. Аминов // Актуальные проблемы военно-научных исследований. – 2019. – № 3(4). – С. 103-109.

16. Анализ углеводородного состава базовых фракций дизельного топлива / М.А. Жаркова, Ю.П. Туров, М.Ю. Гузняева, Е.В. Франщина // Химия нефти и газа: Материалы XIII Международной конференции, Томск, 23-27 сентября 2024 года. – Томск: Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, 2024. – С. 49-50.

17. Бердникова А.А. Исследования влияния углеводородного состава и физико-химических свойств дизельного топлива на изменение низкотемпературных свойств / А.А. Бердникова, А.А. Павлова // Химия. Экология. Урбанистика. – 2022. – Т. 4. – С. 45-49.

18. Влияние углеводородного состава на низкотемпературные свойства дизельных топлив в присутствии депрессорной присадки / В.В. Машнич, А.А. Бердникова, А.А. Павлова [и др.] // Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина. – 2022. – № 3(308). – С. 169-182. – DOI 10.33285/2073-9028-2022-3(308)-169-182.

19. Охотникова С.В. Влияние примесей гетероатомов и металлов на процесс гидродепарафинизации дизельного топлива / С.В. Охотникова // Актуальные вопросы современных научных исследований: сборник статей X Международной научно-практической конференции, Пенза, 25 марта 2024 года. – Пенза: Наука и Просвещение (ИП Гуляев Г.Ю.), 2024. – С. 20-23

20. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам / Р.А. Тертерян. – Москва: Химия, 1990. – 236 с. ISBN 5-7245-0150-3.

21. V. Povarov, I. Efimov, Use of the UNIFAC model in the calculation of physicochemical properties of ecotoxicants for technological and ecoanalytical purposes, J. Min. Inst. 260 (2023) 238-247, https://doi.org/10.31897/PMI.2023.41.

22. J. Chen, L. Cui, B. Xu, H. Lin, S. Han, Influence of polymers with surfactant properties as pour point depressants on the cold flow properties of diesel fuel, Colloids Surf. A Physicochem Eng. Asp. 677 (2023) 132390, https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132390.

23. K. Nadirov, M. Zhantasov, T. Ketegenov, Z. Nadirova, A. Batkal, K. Kamunur, G. Bimbetova, R. Nadirov, Novel pour point depressants for crude oil derived from polyethylene solution in hexane and coal fly ash, Fluids 9 (2024) 121, https://doi.org/10.3390/fluids9060121.

24. C. Wu, J.L. Zhang, W. Li, N. Wu, Molecular dynamics simulation guiding the improvement of EVA-type pour point depressant, Fuel 84 (2005) 2039-2047, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.12.009.

25. T. Yang, J. Wu, M. Yuan, X. Li, S. Yin, B. Su, J. Yan, H. Lin, Y. Xue, S. Han, Influence of polar groups on the depressive effects of polymethacrylate polymers as cold flow improvers for diesel fuel, Fuel 290 (2021) 120035, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.120035.

26. O.V. Cheremisina, A.A. Gorbacheva, D.A. Balandinsky, Y. Lo, P. M.A., Synergistic effect of a mixture of ethoxyphosphoric esters and sodium oleate in aqueous solutions, Colloids Surf. A Physicochem Eng. Asp. (2024) 133314, https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133314].

27. J. Zhang, M. Zhang, J. Wan, W. Li, Theoretical study of the prohibited mechanism for ethylene/vinyl acetate co-polymers to the wax crystal growth, J. Phys. Chem. B 112 (2008), https://doi.org/10.1021/jp073052k.

28. T. Liu, L. Fang, X. Liu, X. Zhang, Preparation of a kind of reactive pour point depressant and its action mechanism, Fuel 143 (2015) 448-454, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.11.094.

29. W. Qiao, P. Zhang, L. Sun, S. Ma, W. Xu, S. Xu, Y. Niu, Adsorption performance and mechanism of Schiff base functionalized polyamidoamine dendrimer/silica for aqueous Mn(II) and Co(II), Chin. Chem. Lett. 31 (2020) 2742-2746, https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.04.036.

30. K. Wu, B. Wang, B. Tang, L. Luan, W. Xu, B. Zhang, Y. Niu, Adsorption of aqueous Cu(II) and Ag(I) by silica anchored Schiff base decorated polyamidoamine dendrimers: behavior and mechanism, Chin. Chem. Lett. 33 (2022) 2721-2725, https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.08.126,

31. R.N. Safiullin, R.R. Safiullin.K.V. Sorokin, Assessment and prediction of technical condition of dump truck life components using the Shewhart control charts, Miab. Min. Inf. Anal. Bull. (2024) 111-124.

32. J.W. Qian, G.H. Zhou, W.Y. Yang, Y.L. Xu, Studies on pour point depression of EVA polymers in solvent mixtures containing wax, J. Appl. Polym. Sci. 83 (2002), https://doi.org/10.1002/app.10060.

33. D.M. Duffy, P.M. Rodger, Wax inhibition with poly(octadecyl acrylate), Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 328-334, https://doi.org/10.1039/b106530k.

34. B. Xu, J. Chen, L. Cui, X. Li, Y. Xue, S. Han, Terpolymers of alkyl methacrylate-transanethole-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride copolymers: a low dosage and high efficiency

cold flow improver for diesel fuel, Chin. Chem. Lett. (2024) 110196, https://doi.org/10.1016/j.cclet.2024.110196.

35. X. Zhang, F. Yang, B. Yao, C. Li, D. Liu, G. Sun, Synergistic effect of asphaltenes and octadecyl acrylate-maleic anhydride copolymers modified by aromatic pendants on the flow behavior of model waxy oils, Fuel 260 (2020), https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116381.

36. B. Yao, C. Li, F. Yang, X. Zhang, Z. Mu, G. Sun, Y. Zhao, Ethylene-vinyl acetate copolymer and resin-stabilized asphaltenes synergistically improve the flow behavior of model waxy oils. 1. Effect of wax content and the synergistic mechanism, Energy Fuels 32 (2018) 1567-1578, https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03657.

37. T. Liu, L. Fang, X. Liu, X. Zhang, Preparation of a kind of reactive pour point depressant and its action mechanism, Fuel 143 (2015), https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.11.094.

38. J. Zhang, Study on performance mechanism of pour point depressants with differential scanning calorimeter and X-ray diffraction methods, Fuel 82 (2003) https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00028-0.

39. Мухторов Н.Ш. О механизме действия депрессорных присадок к дизельным топливам / Н.Ш. Мухторов, С.А. Карпов, Ю.В. Горячев // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2014. – № 1. – С. 31-35.

40. Иванов В.И., Торнер Р.Г., Фремель Т.В., Шапкина Л.Н. //Тр. ВНИИ НП. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982, №4, С. 40-41.

41. Иванов В.И., Торнер Р.Г., Фремель Т.В., Шапкина Л.Н. //Тр. ВНИИ НП. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982, Вып. 41, С. 100-105.

42. Иванов В.И., Торнер Р.Г., Фремель Т.В., Шапкина Л.Н. //Химия и химическая технология топлив и масел, 1983, №7, С. 40-41.

43. H.K. Zhang, H.Y. Liu, S.J. Wang, Synthesis of a new low temperature flow improver for diesel fuel and its CFPP reducing properties, Acta Pet. Sin., 2008, Vol. 24, Issue 1, pp. 85-89.

44. S.G. Agaev, N.S. Yakovlev, S.V. Gul'tyaev, Improvement of low-temperature properties of diesel fuels, Russ. J. Appl. Chem., 2007, Vol. 80, Issue 3, pp. 486-491.

45. G. Xu, Y. Xue, Z. Zhao, X. Lian, H. Lin, S. Han, Influence of poly (methacrylate-co-maleic anhydride) pour point depressant with various pendants on low-temperature flowability of diesel fuel, Fuel, 2018, Vol. 216, pp. 898-907.

46. Z. Zhao, S. Yan, J. Lian, W. Chang, Y. Xue, Z. He, D. Bi, S. Han, A new kind of nanohybrid poly(tetradecyl methyl-acrylate)-graphene oxide as pour point depressant to evaluate

the cold flow properties and exhaust gas emissions of diesel fuels, Fuel, 2018, Vol. 216, pp. 818-825.

47. Z. Zhao, Y. Xue, G. Xu, J. Zhou, X. Lian, P. Liu, D. Chen, S. Han, H. Lin, Effect of the nano-hybrid pour point depressants on the cold flow properties of diesel fuel, Fuel, 2017, Vol. 193, pp. 65-71.

48. S. Farazmand, M.R. Ehsani, M.M. Shadman, S. Ahmadi, S. Veisi, E. Abdi, The effects of additives on the reduction of the pour point of diesel fuel and fuel oil, Pet. Sci. Technol., 2016, Vol. 34, Issue 17-18, pp. 1542-1549.

49. M. Zhou, Y. He, Y. Chen, Y. Yang, H. Lin, S. Han, Synthesis and evaluation of terpolymers consist of methacrylates with maleic anhydride and methacrylic morpholine and their amine compound as pour point depressants in diesel fuels, Energy Fuels, 2015, Vol. 29, Issue 9, pp. 5618-5624.

50. L.J. Feng, Z.Q. Zhang, F. Wang, T. Wang, S. Yang, Performance of AVS diesel fuel pour point depressant, Oilfield Chemistry, 2013, Vol. 30, Issue 4, pp. 586-589.

51. T. Du, S. Wang, H. Liu, Y. Zhang, C. Song, Study on dialkylfumarate terpolymer lowering cold filter plugging point for diesel fuel, Pet. Sci. Technol., 2011, Vol. 29, Issue 17, pp. 1753-1764.

52. T. Du, S. Wang, H. Liu, Y. Zhang, Study on dibehenyl fumarate-vinyl acetate copolymer for lowering cold filter plugging point of diesel fuel, China Pet. Process. Petrochem. Technol., 2010, Vol. 12, Issue 4, pp. 52-56.

53. M.N. Maithufi, D.J. Joubert, B. Klumperman, Application of gemini surfactants as diesel fuel wax dispersants, Energy Fuels, 2011, Vol. 25, Issue 1, pp. 162-171.

54. Кондрашева, Н.К. Улучшение низкотемпературных свойств дизельных и судовых топлив при помощи депрессорных присадок / Н.К. Кондрашева, Д.О. Кондрашев, В.А. Рудко // Академический журнал Западной Сибири. – 2014. – Т. 10, № 2 (51). – С. 41.

55. Влияние углеводородного состава на низкотемпературные свойства дизельных топлив в присутствии депрессорной присадки / В.В. Машнич, А.А. Бердникова, А.А. Павлова [и др.] // Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина. – 2022. – № 3(308). – С. 169-182. – DOI 10.33285/2073-9028-2022-3(308)-169-182.

56. Хамадалиева Г.М., Баулин О.А., Гильмутдинов А.Т., Хабарова К.И., Аюпова А.А. Влияние состава дизельных топлив на эффективность депрессорной присадки // Сетевое издание «Нефтегазовое дело». 2024. № 4. С. 240-252. https://doi.org/10.17122/ogbus-2024-4-240-252.

57. Влияние углеводородного состава на низкотемпературные свойства дизельных топлив в присутствии депрессорной присадки / В.В. Машнич, А.А. Бердникова, А.А. Павлова [и др.] // Труды Российского государственного университета нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. – 2022. – № 3 (308). – С. 169-182.

58. Ovchinnikova, A.V., Boldinov, V.A., Esipko, E.A. et al. Effect of n-Paraffins on the Low-Temperature Properties of Aviation Diesel Fuel. Chem Technol Fuels Oils 41, 462-467 – 2005. – URL: https://link.springer.com/article/10.1007/s10553-006-0009-z – Дата обращения: 26.03.26.

59. Богданов И.А. О влиянии группового состава дизельных топлив на эффективность действия депрессорных присадок / И.А. Богданов, А.А. Алтынов, М.В. Киргина; науч. рук. М.В. Киргина // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXIII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня рождения академика К.И. Сатпаева, 120-летию со дня рождения профессора К.В. Радугина, Томск, 8-12 апреля 2019 г.: в 2 т. – Томск : Изд-во ТПУ, 2019. – Т. 2. – С. 324-325.

60. Исследование влияния углеводородного состава дизельных топлив на их низкотемпературные свойства / Н.Д. Зинина, А.В. Шеянова, В.И. Фаерман, Д.Ф. Гришин // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2015. – № 10. – С. 14-19.

61. Павлова, А.А. Влияние углеводородного состава дизельного топлива на изменение его низкотемпературных свойств / А.А. Павлова, А.А. Бердникова, Е.В. Франция // Химия нефти и газа: Материалы XII Международной конференции, Томск, 26-30 сентября 2022 года. – Томск: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук, 2022. – С. 290-291.

62. T. Plambech, C. Konijnendijk van den Bosch, The impact of nature on creativity – A study among Danish creative professionals, Urban Forestry & Urban Greening, 2015, Vol. 14, Issue 2, pp. 255-263.

63. Иванова Л.В., Оганесян А.Н., Сорокина А.С., Буров Е.А., Кошелев В.Н. Влияние молекулярно-массового распределения н-алканов в дизельном топливе на эффективность депрессорной присадки // Бутлеровские сообщения. – 2021. – Т. 67, № 8. – С. 61-67.

64. Орлова А. Исследование влияния добавления н-парафинов на эффективность действия депрессора для дизельного топлива различного состава / А. Орлова; науч. рук. М.В. Киргина // Химия и химическая технология в XXI веке:

материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета, Томск, 17-20 мая 2021 г. : в 2 т. – Томск : Изд-во ТПУ, 2021. – Т. 2. – С. 79-80.

65. Павлова, А.А. Исследование низкотемпературных свойств дизельного топлива и их взаимосвязи с его углеводородным составом и физико-химическими свойствами / А.А. Павлова, А.А. Бердникова // Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. В 2-х томах. Том 2. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2022. – С. 88-89.

66. Kuzmin K.A., Ivkin A.S., Vovk M.A., Rudko V.A. Pour point depressant efficacy for diesel fuels with different n-paraffin distribution // Fuel. – 2025. – Vol. 392. – Article 134885. – DOI: 10.1016/j.fuel.2025.134885.

67. Машнич, В.В. Исследование влияния углеводородного состава на низкотемпературные свойства дизельного топлива в присутствии депрессорной и депрессорно-диспергирующей присадок / В.В. Машнич, А.А. Бердникова, Е.В. Франция // Химия. Экология. Урбанистика. – 2021. – Т. 4. – С. 163-167.

68. Морозова Я.П. Параметры состава дизельного топлива, оказывающие влияние на эффективность действия депрессорных присадок / Я.П. Морозова, М.В. Киргина // Химия и химическая технология в XXI веке : Материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова, Томск, 15-19 мая 2023 года. Том 2. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2023. – С. 90-91.

69. Савиных, Ю.А. Инновационная техника и технология бурения и добычи нефти: учебное пособие / Ю.А. Савиных, Х.Н. Музипов. – Тюмень: ТИУ, 2009. – ISBN 978-5-9961-0151-1. – Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: https://e.lanbook.com/book/28325 (дата обращения: 11.03.2026). – Режим доступа: для авториз. пользователей. – С. 80.

70. D. Bandhu, M. Mohan, N. Anurag, P. Nittala, P. Jadhav, A Bhadauria, K. Saxena, Theories of motivation: A comprehensive analysis of human behavior drivers, 10.1016/j.actpsy.2024.104177.

71. I. Hradecká, R. Velvarská, K.D. Jaklová, A. Vráblík, Rapid determination of diesel fuel properties by near-infrared spectroscopy, 10.1016/j.infrared.2021.103933.

72. I. Bogdanov, Y. Morozova, A. Altynov, A. Titaeva, M. Kirgina, Ways to Improve the Effectiveness of Depressant Additives for the Production of Winter and Arctic Diesel Fuels, 10.3390/resources13020027.

73. M. Kurniawan, J. Norrman, K. Paso, Pour point depressant efficacy as a function of paraffin chain-length, 10.1016/j.petrol.2022.110250.

74. S. Han, P. Wang, Y. Wang, Y. Song, T. Ren, Impact of alkyl methacrylate–maleic anhydride–alkyl methacrylate terpolymers as cold flow improver on crystallization behavior of diesel fuel, 10.1016/j.psep.2009.09.002.

75. I.E. Nifant'ev, A.A. Vinogradov, A.A. Vinogradov, P.V. Ivchenko, Methylenealkane-based dialkylammonium alkenyl succinamide and poly(alkenylene-alt-succinamide) wax anti-settling additives for diesel fuels: synthetic availability, performance and versatility, 10.1016/j.fuel.2025.138146.

76. M.N. Maithufi, D.J. Joubert, L. Klumperman, Application of gemini surfactants as diesel fuel wax dispersants, 10.1021/ef1006287.

77. Z. Zhao, Y. Xue, G. Xu, J. Zhou, X. Lian, P. Liu, D. Chen, S. Han, H. Lin, Effect of the nano-hybrid pour point depressants on the cold flow properties of diesel fuel, 10.1016/j.fuel.2016.12.020.

78. Y. Xue, F. Chen, B. Sun, H. Lin, B. Dai, S. Han, Effect of nanocomposite as pour point depressant on the cold flow properties and crystallization behavior of diesel fuel, 10.1016/j.cclet.2021.09.021.

79. X. Zhang, N. Li, Z. Wei, S. Han, B. Dai, H. Lin, Synthesis of nano-hybrid polymethacrylate-carbon dots as pour point depressant and combined with ethylene-vinyl acetate resin to improve the cold flow properties of diesel fuels, 10.1016/j.energy.2022.124186.

80. A.A. El-Segaey, A.A. Roshdy, T.T. Khidr, H.A. Mohammed, Synergistic effects of terpolymer and its oleic modified nano-bentonite nanocomposite for cold flow enhancement for diesel fuel, 10.1038/s41598-025-24090-9.

81. A.K.F. Achmad, N.A. Fathurrahman, E.S. Kunarti, C.S. Wibowo, M. Khalil, A.A. Al-Saadi, Optimizing cold-flow properties and oxidation stability of B40 biodiesel blend with turpentine oil and ethanol: Experimental and quantum chemical approach, 10.1016/j.fuel.2024.133258.

82. K.A. Kuzmin, S.P. Zauzolkova, A.P. Bogatko, V.A. Rudko, The mechanism of joint action of fatty acid esters and a compositional pour point depressant on phase formation in diesel fuel, 10.1016/j.colsurfa.2025.139229.

83. K.A. Kuzmin, S.M. Kosolapova, V.A. Rudko, Investigating the mechanism of action of polymer pour point depressants on cold flow properties of biodiesel fuels, 10.1016/j.colsurfa.2024.134971.

84. Y. Zhou, J. Guo, S. Du, F. Shi, K. Chen, B. Xu, H. Zhang, J. Yin, Y. Xue, S. Han, Synergistic improvement of cold flow properties in diesel fuel via urea dewaxing and pour point depressant addition, 10.1016/j.fuel.2025.137905.

85. Ганиева, Т.Ф. Топлива и масла. Методы улучшения их эксплуатационных свойств: учебное пособие / Т.Ф. Ганиева, Р.З. Фахрутдинов, Н.Ю. Башкирцева. – Санкт-Петербург: Проспект Науки, 2017. – 112 с.

86. Al-Shboul T., Sagala F., Nassar N.N. Role of surfactants, polymers, nanoparticles, and its combination in inhibition of wax deposition and precipitation: A review // Advances in Colloid and Interface Science. – 2023. – Vol. 315. – Article 102904. – DOI: 10.1016/j.cis.2023.102904.

87. Борисова, Л.С. Геохимические особенности состава и структуры смолистых компонентов нефтей Западной Сибири / Л.С. Борисова // Геология нефти и газа. – 2014. – № 1. – С. 118-126.

88. Mansour G., Ivanova L.V., Miller V.K., Koshelev V.N. et al. Structure of high-molecular components and their influence on the properties of oils from Syrian fields // Fuel. – 2025. – Vol. 394. – Article 135053. – DOI: 10.1016/j.fuel.2025.135053.

89. El Nagy H.A., Eltamany E.H., Mahmoud A.A., Ibrahim A.Z. The role of resins in crude oil rheology and flow assurance: A comprehensive review // Petroleum. – 2025. – Vol. 11. – Article 391-409.

90. Влияние смол и асфальтенов на структурно-реологические свойства нефтяных дисперсных систем / Д.В. Нелюбов, Л.П. Семихина, Д.А. Важенин, И.А. Меркульев // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57, № 2. – С. 143-148.

91. Влияние соотношения твердых парафинов, смол, асфальтенов на образование осадка в нефтях при низкотемпературной очистке сжиженными углеводородными газами / М.В. Можайская, Г.С. Певнева, В.Г. Сурков, А.К. Головко // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 10. – С. 39-42.

92. Морозова, А.В. Влияние ультразвуковой обработки и природы нефтяных смол на состав и свойства осадков нефтяного парафина / А.В. Морозова, Г.И. Волкова // Нефтехимия. – 2022. – Т. 62, № 2. – С. 231-240.

93. Саврасова, Е.А. Присадка многофункционального действия для парафинистых и высокопарафинистых нефтей / Е.А. Саврасова, И.В. Прозорова, Н.В. Юдина // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – № 27. – С. 525-529.

94. Казбаев, Т.А. Исследование нефтяных парафинов и смол методом ЯМР релаксации / Т.А. Казбаев, Д.С. Иванов // Ученые записки физического факультета Московского университета. – 2023. – № 4. – Ст. 2340901.

95. Zamri N.N., Husin H. Review on point depressants for waxy crude oil issues // PAJE. – 2023. – Vol. 7. – Article 2. – DOI: 10.61762/pajevol7iss1art21996.

96. Орлова, А.М. Влияние спирт-бензольных смол на эффективность действия депрессорной присадки / А.М. Орлова, М.В. Киргина // XXV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): Тезисы докладов, Нижний Новгород, 19-21 апреля 2022 года. – Нижний Новгород: Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2022. – С. 330.

97. Дизельный антигель Diesel Fliess-Fit 0,15 л [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://liquimoly.ru/catalog/spetsialnye-sredstva/dizelnyy-antigel-diesel-fliess-fit-399590808/.

98. Суперантигель с диспергатором присадка в дизельное топливо на 40-60 л LAVR, 310 мл / Ln2106 [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://lavr.ru/production/prisadki/depressornye-prisadki-dlya-dizeley/superantigel-lavr-45-c-prisadka-v-dizelnoe-toplivo-na-40-60l-1-150-s-nasadkoy-310ml/.

99. FL090 Антигель и очиститель дизельного топлива (концентрат), 520 мл, код товара: 71090, артикул: FL090 [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.fill-inn.com/product/4228/fl090-antigel-i-ochistitel-dizelnogo-topliva-kontsentrat-520-ml/.

100. Супер антигель для дизельного топлива с SMT, Hi-Gear -47C, (для обработки 220 л. топлива), 444 мл. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://автохимхолдинг.рф/product/super-antigel-dlya-dizelnogo-topliva-s-smt-hi-gear-47s-dlya-obrabotki-220-l-topliva-444-ml.

101. Антигель для дизельного топлива CARLUBE, 300 мл [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://carlube.co.uk/.

102. Антигель. Депрессорно-диспергирующая присадка для дизельного топлива [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://astrohim.ru/catalog/zimnyaya-seriya/toplivnye-prisadki-dlya-dizeley/antigel-depressorno-dispergiruyushchaya-prisadka-dlya-dizelnogo-topliva/.

103. ГОСТ 11851-2018 «Нефть. Методы определения парафинов» [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://internet-law.ru/gosts/gost/69700/.

104. ГОСТ 11858-66 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания асфальтово-смолистых веществ» [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294746/4294746383.pdf.

105. Колонка для парафинов ГФ 6.150.152 [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://ks20.ru/himiko-laboratornaya-posuda-i-prinadlezhnosti/pribory%2C-apparaty%2C-laboratorii%2C-komplekty/kolonki/kolonka-dlya-parafinov-gf-6-150-152?ysclid=mqexr7ppvo85218875.

106. Перегонка [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://studfile.net/preview/13484492/page:18/.

107. БФ Баня для определения парафинов [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://termexlab.ru/#!/ru/product/bf-banya-dlya-opredeleniya-parafinov-142100/.

108. Водяная баня лабораторная IKA HB eco [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://eslab-spb.ru/shop/obshchelaboratornoye/termostaty-termobani-termobloki/bani/vodyanye/ika-hb-eco.

109. Весы аналитические СмартВес СВЛ/1-604 1161 [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.vseinstrumenti.ru/product/vesy-analiticheskie-svl-1-604-smartves-1161-21362036/.

110. Шейкер лабораторный ПЭ-6410 многоместный с нагревом [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://himreactiv.ru/catalog/laboratornoe_oborudovanie/prochee_oborudovanie/sheyker_laboratornyy_pe_6410_mnogomestnyy_s_nagrevom_platf_iz_nerzh_stali/.

111. Термостат жидкостный Termex [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://nsk.nv-lab.ru/catalog_info.php?ID=2212.

112. Хромато-масс-спектрометрия: принцип метода, устройство и области применения [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.meta-chrom.ru/company/articles/khromato-mass-spektrometriya.

113. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://ecaservice.ru/glavnaya/resheniya/analiticheskoe-oborudovanie/oborudovanie-dlya-hromatograficheskogo-analiza/gcms-chromatec/.

114. ГОСТ ISO 3405-2013 «Нефтепродукты. Определения фракционного состава при атмосферном давлении [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://internet-law.ru/gosts/gost/4305/.

115. Аппарат АРН-ЛАБ-03 для разгонки нефтепродуктов [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://nsk.nv-lab.ru/catalog_info.php?ID=1849&Variant=2297.

116. ГОСТ 32139-2013 «Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии» [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://internet-law.ru/gosts/gost/56277/.

117. Анализаторы серы в нефти и нефтепродуктах Спектроскан S и Спектроскан SL [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://granat-e.ru/spektroskan_sl.html.

118. Кюветы жидкостные для анализатора серы [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://lb4.ru/kyuvety-zhidkostnye-dlya-analizatora-sery-spektroskan-sl-upak100sht.html.

119. ГОСТ 5066-91 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации» [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://internet-law.ru/gosts/gost/28230/.

120. ГОСТ 20287-91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания» [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://internet-law.ru/gosts/gost/4599/.

121. Жидкостный криостат КРИО-ВТ-05-01 [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://tomsk.ank-ndt.ru/catalog/laboratornye-pribory-i-oborudovanie/kriostaty/zhidkostnyy-kriostat-krio-vt-05-01/?ysclid=mqexnyzm6p217152777.

122. Сосуд для определения температуры застывания [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.desta-lab.ru/product/15880/?ysclid=mqexn6b47b650744079.

123. ГОСТ EN 116- 2013 «Топлива дизельные и печные бытовые. Метод определения предельной температуры фильтруемости» [Электронный ресурс] – URL: https://internet-law.ru/gosts/gost/56354/.

124. ПТФ - установка для определения предельной температуры фильтруемости [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://tomsk.electroprogress.ru/catalog/control/oborudovanie-dlya-analiza-neftei-i-nefteproduktov/ptf-ustanovka-dlya-opredeleniya-predelnoi-temperatury-filtruemosti-dizelnykh-topliv?ysclid=mqev7d3q8i473760663.

125. Ячейка измерительная ПТФ-ЯИ [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://cdn.termexlab.ru/files/83d77464/32d2/4beb/8f82/1b1db71c466b.pdf.

126. Бешагина Е.В., Маслов С.Г. Определение молекулярной массы нефтей методом криоскопии в бензоле на установке КРИОН-1: методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу «Переработка нефти и газа. Часть 2» для студентов IV курса / Е.В. Бешагина, С.Г. Маслов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2019. – 15 с.

127. КРИОН-1 Установка для криоскопического определения молекулярной массы [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://termexlab.ru/#!/ru/product/krion-1-ustanovka-dlya-krioskopicheskogo-opredeleniya-molekulyarnoj-massyi-170300/.

128. ISO 12185:1996 «Нефть сырая и нефтепродукты. Определение плотности. Метод с применением осциллирующей U-образной трубки» [Электронный ресурс]. Режим доступа : http://www.gostinfo.ru/catalog/Details/?id=3630660.

129. ГОСТ 33-2016 «Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости» [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://internet-law.ru/gosts/gost/64422/.

130. Вискозиметр Штабингера [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://paar.ru/upload/iblock/525/52590fc0da7dd8b704537e7f7703599d.pdf?ysclid=mqev3f1rvv351204545.

131. ISO 4264 «Petroleum products – Calculation of cetane index of middle-distillate fuels by the four variable equation» [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://docs.cntd.ru.