

УДК 547.26

ВЛИЯНИЕ МАСЛОРАСТВОРИМЫХ ПРИСАДОК НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

© 2017 г. С. Г. Агаев, Н. С. Яковлев*

Тюменский государственный нефтегазовый университет, Россия

*E-mail: yns007@rambler.ru

Поступила в редакцию 05.05.2016 г.

Представлены экспериментальные данные частотно-температурных зависимостей $\operatorname{tg}\delta(t, f)$ для дизельного топлива (ДТ) и ДТ, содержащего депрессорную присадку Dodiflow-4971 (ДДФ) и высшие жирные спирты (ВЖС) фракции C_{10-18} . Зависимости $\operatorname{tg}\delta(t, f)$ получены в диапазоне частот f 0.025–1000 кГц при температурах t от 100 до минус 40°C. Для ДТ и систем ДТ + ДДФ, ДТ + ВЖС и ДТ + ДДФ + ВЖС выявлено две температурные области дисперсии $\operatorname{tg}\delta$ – высокотемпературная от 60 до 8°C и низкотемпературная – от 19 до минус 40°C. По соотношению тангенса угла диэлектрических потерь в области коллоидно-дисперсного состояния ДТ с присадками Π_i относительно ДТ без присадок $\operatorname{tg}\delta_{\text{ДТ}+\Pi_i}/\operatorname{tg}\delta_{\text{ДТ}}$ предложен показатель эффективности присадок при депарафинизации (ПЭПД), который позволяет прогнозировать их эффективность в качестве активаторов процесса депарафинизации ДТ в электрических полях.

Ключевые слова: дизельное топливо, присадки, диэлектрическая спектроскопия.

DOI: 10.7868/S0028242117020022

Диэлектрическая спектроскопия (ДС) нефтей, нефтепродуктов и продуктов нефтехимии позволяет устанавливать процессы кристаллизации в n -алканах [1, 2] и процессы стеклования в маслах [3], процессы кристаллизации в жирных спиртах и взаимосвязь их электрометрических и диэлектрических свойств [4], взаимосвязь между физико-химическими и диэлектрическими свойствами нефтей [5], механизм действия депрессорных присадок [2].

Особый интерес с точки зрения использования ДС представляют процессы депарафинизации нефти, масел и ДТ в электрических полях. Процессы основаны на удалении из нефтепродуктов парафиновых углеводородов преимущественно за счет эффекта электрофореза [6–8]. Депарафинизацию проводят при введении в нефтепродукты депрессорных присадок (ДП). Роль присадок заключается в индуцировании на поверхности кристаллов парафиновых углеводородов электрических зарядов [9–11], обеспечивающих осаждение парафинов на электродах. В ДТ выделение парафиновых углеводородов на электродах более эффективно при совместном использовании депрессорных присадок и высших жирных спиртов (ВЖС) [12, 13]. ВЖС, имея сегнетоэлектрические свойства, при кристаллизации индуцируют на поверхности собственных кристаллов значительные электрические заряды [4]. Добавки ДП к ВЖС приводят к

росту этих зарядов [14]. Предполагается, что ДС, позволяющая оценивать электрические эффекты в парафинах и ВЖС [2, 4], позволит прогнозировать и эффективность присадок в качестве активаторов процесса депарафинизации.

Работа посвящена ДС просто ДТ и ДТ, содержащего маслорастворимые присадки – депрессорно-диспергирующую присадку Dodiflow-4971 (далее ДДФ) и высшие жирные спирты (ВЖС) фракции C_{10-18} алюминийорганического синтеза (ТУ 38.107119-85). Использовали летнее ДТ Антипинского НПЗ (г. Тюмень). Содержание в ДТ углеводородов, образовавших комплекс с карбамидом, составляло 20.8 мас. %. Другие физико-химические свойства ДТ приводятся в [12, 13, 15].

Присадка ДДФ представляет собой смесь полимеров, растворенных в высококипящем углеводородном растворителе, и используется для улучшения низкотемпературных свойств средних дистиллятов. Основной компонент присадки – сополимер этилена и винилацетата [16]. Содержание ДДФ (0.1 мас. %) и ВЖС (0.05 мас. %) в ДТ принято при оптимальных параметрах процесса депарафинизации по данным [12, 13, 15].

ДС проводили по методике [4]. Она заключалась в измерении электрической емкости C_p и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ исследуемых продуктов при температурах от 100 до ми-

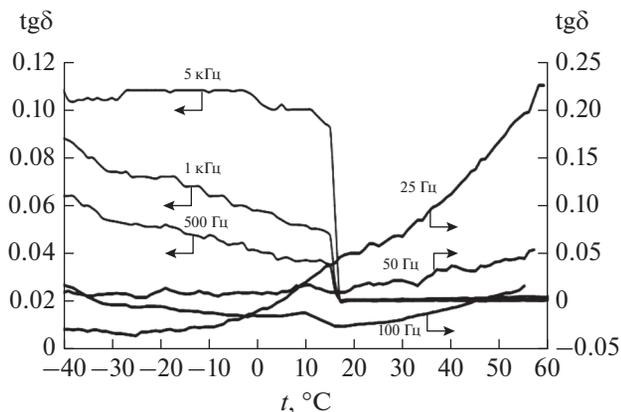


Рис. 1. Зависимость $\text{tg}\delta(t)$ на частотах 25 Гц–5 кГц для системы ДТ + ДДФ + ВЖС.

нус 40°C с интервалом 2° . Средняя скорость охлаждения $25^\circ/\text{ч}$. Измерения диэлектрических параметров проводили на фиксированных частотах внешнего электрического поля f (кГц): 0.025; 0.05; 0.1; 0.5; 1; 5; 10; 50; 100; 500 и 1000. Основным рабочим элементом служила ячейка, состоящая из системы коаксиальных электродов. Емкость пустой ячейки 110 ± 0.5 пкФ; внутренний диаметр внешнего электрода 36 мм, внешний диаметр внутреннего электрода 34 мм. Высота рабочей части внутреннего измерительного электрода составляет 58 мм. Рабочий зазор между электродами 1 мм. Электроды выполнены из нержавеющей стали, изоляцию электродов обеспечивали фторопластом. Для обеспечения постоянной начальной емкости ячейки нижнее изолирующее кольцо имеет 3 выступа, диаметр которых совпадает с внутренним диаметром внешнего электрода.

Исследуемый продукт (12 г) помещали в межэлектродное пространство ячейки. Электрическую емкость и тангенс угла потерь измеряли с помощью моста переменного тока – измерителя иммитанса E7-20 при параллельной схеме замещения. Диапазоны измерения электрической емкости C_p – от 0.001 до 1 Ф, тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ – от 0.0001 до 9999.9. Точность измерений составляла: электрической емкости $C_p \pm \pm 0.001$ пФ, тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta \pm 0.0001$. Погрешность при измерении в рабочем диапазоне частот тангенса угла диэлектрических потерь $-0.001 \pm 0.05\%$, емкости $0.1\% C_p$. Полученные данные электрической емкости использовали для расчета диэлектрической проницаемости исследуемых продуктов.

Далее представлены экспериментальные данные частотно-температурной спектроскопии для систем ДТ, ДТ + ДДФ, ДТ + ВЖС и ДТ + ДДФ + ВЖС. Для дизельного топлива и топлива, содержащего присадки, получены температурные и

частотные зависимости $\text{tg}\delta(t, f)$ и $\epsilon(t, f)$. Более информативны зависимости $\text{tg}\delta(t, f)$. По зависимостям $\text{tg}\delta(t)$ для ДТ и систем ДТ + ДДФ, ДТ + ВЖС и ДТ + ДДФ + ВЖС выявлено две температурные области дисперсии $\text{tg}\delta$ – высокотемпературная от 60 до 8°C и низкотемпературная – от 19 до минус 40°C . В качестве примера для системы ДТ + ДДФ + ВЖС представлены зависимости $\text{tg}\delta(t)$ в области частот 25 Гц–5 кГц (рис. 1). В высокотемпературной области значения $\text{tg}\delta$ заметно возрастают с ростом температуры и при понижении частоты, что указывает на существование в системах ДТ “большого количества свободных носителей зарядов (ионов или электронов), увеличивающих поляризацию” [17]. Появление электрических зарядов в нефтепродуктах, содержащих парафиновые углеводороды и депрессорные присадки, связывают с их электронно-донорно-акцепторным (ЭДА) взаимодействием [10]. В случае присутствия в ДТ жирных спиртов (доноры электронов) ЭДА-взаимодействие, очевидно, усиливается за счет их взаимодействия с присадкой ДДФ (акцептор электронов). Повышенную электропроводность при высоких температурах и низких частотах связывают с рассеянием носителей зарядов [18].

Низкотемпературная область дисперсии тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 1) индивидуальна для каждой из исследованных в работе систем. Очевидно, в случае ДТ повышенные диэлектрические потери и проводимость можно связать с появлением в области низких температур кристаллов парафиновых углеводородов, активированных жирными спиртами и присадкой ДДФ. В работе [19] доказано, что в парафинсодержащих нефтепродуктах в области их коллоидно-дисперсного состояния, присадки при их содержании до 0.25–0.75 мас. % концентрируются на поверхности кристаллов парафина. Очевидно, проводимость ДТ в этом случае определяется не только его жидкой частью, а, главным образом, поверхностью кристаллов парафинов. Диэлектрические потери в области существования дисперсной фазы, в нашем случае кристаллов парафина, характеризуют их полный электрический заряд, а не только его часть – электрокинетический потенциал (ζ -потенциал), проявляющийся при электрофорезе [20]. Зависимости $\text{tg}\delta(t)$ для системы ДТ + ДДФ + ВЖС в отличие от систем ДТ, ДТ + ДДФ и ДТ + ВЖС сохраняют максимальные значения $\text{tg}\delta(t)$ на частоте 5 кГц в широкой области температур вплоть до минус 40°C (рис. 1).

Частотно-температурные зависимости $\text{tg}\delta(t, f)$ присадки ДДФ, ДТ и всех других сочетаний ДТ с ДДФ и ВЖС показали, что только для чистой присадки ДДФ и системы ДТ + ДДФ + ВЖС обнаруживается существование диэлектрической релаксации (рис. 2 и 3). Таким образом, ДДФ является ответственным компонентом за диэлек-

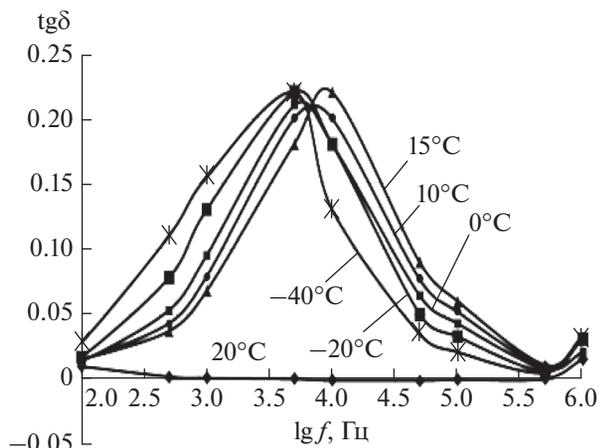


Рис. 2. Зависимость $\text{tg} \delta(\lg f)$ для системы ДТ + ДДФ + ВЖС в области твердой фазы *n*-алканов ДТ (значения температур на рис.).

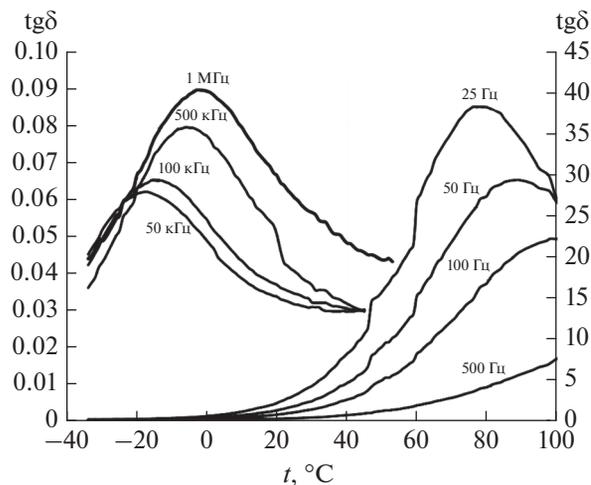


Рис. 3. Зависимость $\text{tg} \delta(t)$ на частотах 25 Гц–1 МГц для ДДФ (значения частот электрического поля приведены на рис.).

трическую релаксацию в растворах ДТ. Существенный вклад в диэлектрическую релаксацию системы ДТ + ДДФ + ВЖС вносят ВЖС. На частоте 5 кГц при температуре депарафинизации -15°C по соотношению тангенса угла диэлектрических потерь изученных систем Π_i относительно

ДТ $\text{tg} \delta_{-15}^{\Pi_i} / \text{tg} \delta_{-15}^{\text{ДТ}}$ показано, что диэлектрические потери в системе ДТ + ДДФ относительно ДТ возрастает в 4 раза, в системе ДТ + ВЖС – в 176 раз и в системе ДТ + ДДФ + ВЖС – в 733 раза (табл. 1).

Величину $\text{tg} \delta_{-15}^{\Pi_i} / \text{tg} \delta_{-15}^{\text{ДТ}}$ предложено использовать как формальный показатель эффективности присадок (ПЭПД) в качестве активаторов процесса депарафинизации. Показатель ПЭПД, таким образом, можно определять при температуре депарафинизации на “резонансной” частоте 5 кГц по

соотношению тангенса угла диэлектрических потерь систем ДТ + присадки относительно исходного ДТ (см. табл. 1). Показатель эффективности, очевидно, учитывает не только эффект электрофореза, но и действие других эффектов – диэлектрофореза и диполофореза [21].

На частоте 25 Гц при температуре 55°C по соотношению тангенса угла диэлектрических потерь изученных систем относительно ДТ показано, что диэлектрические потери в системе ДТ + ДДФ относительно ДТ возрастают в 3.4 раза, в системе ДТ + ВЖС – в 2.9 раза и в системе ДТ + ДДФ + ВЖС – в 3.5 раза. Изменения тангенса угла диэлектрических потерь по мере последовательного введения в ДТ присадки ДДФ и ВЖС незначительны (см. табл. 1), что свидетельствует о слабых межмолекулярных взаимодействиях между *n*-алканами, присадкой ДДФ и ВЖС при

Таблица 1. Сравнительные диэлектрические характеристики ДТ и систем ДТ, содержащих ДДФ и ВЖС

№№ соотношений	Диэлектрические характеристики	Область дисперсии $\text{tg} \delta$	Система			
			ДТ	ДТ + ДДФ	ДТ + ВЖС	ДТ + ВЖС + ДДФ
1	$\text{tg} \delta_{55}^{\Pi_i}$ при температуре 55°C на частоте 25 Гц	Высоко-температурная	0.028	0.096	0.080	0.098
2	$\text{tg} \delta_{55}^{\Pi_i} / \text{tg} \delta_{55}^{\text{ДТ}}$		–	3.4	2.9	3.5
3	$\text{tg} \delta_{55}^{\Pi_i}$ при температуре минус 15°C на частоте 5 кГц	Низко-температурная	0.0003	0.0012	0.0530	0.22
4	$\text{tg} \delta_{55}^{\Pi_i} / \text{tg} \delta_{55}^{\text{ДТ}}$ (ПЭПД)		–	4	176	733

Примечание: Π_i – *i*-тая система; в соотношениях 2, 4 значения $\text{tg} \delta$ *i*-той системы отнесены к $\text{tg} \delta$ ДТ; ПЭПД – показатель эффективности присадок при депарафинизации.

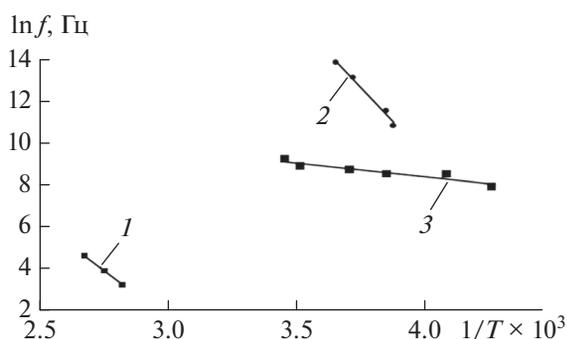


Рис. 4. Зависимость $\ln f_{\text{tg}\delta_{\text{max}}}(1/T)$ для систем: 1 – ДДФ в интервале температур 80–100°C ($R^2 = 0.99$); 2 – ДДФ в интервале температур (–17)...(–1°C) ($R^2 = 0.95$); 3 – ДТ + ДДФ + ВЖС в интервале температур (–40)...+15°C ($R^2 = 0.87$).

температурах выше температуры начала кристаллизации *n*-алканов.

По частотно-температурным зависимостям $\text{tg}\delta_{\text{max}}(1/T)$ для присадки ДДФ и системы ДТ + ДДФ + ВЖС установлена линеаризация в координатах $\ln f_{\text{tg}\delta_{\text{max}}} = (1/T)$, подтверждающая выводы о диэлектрической релаксации (рис. 4). Для

ДДФ установлены две области диэлектрической релаксации (см. рис. 3, 4) – дипольно-сегментальная T_α (высокотемпературная область) и дипольно-групповая T_β (низкотемпературная область). Дипольно-сегментальная релаксация определяется сегментальной подвижностью макромолекул, дипольно-групповая релаксация – подвижностью полярных групп [22]. В случае присадки ДДФ T_α -процесс определяется этиленовыми звеньями полимера, а T_β -процесс – ацетатными группами присадки.

По уравнениям $f_{\text{max}} = f_0 e^{-E/RT}$ и $\tau_0 = 1/(2\pi f_0)$ [22] для этих систем рассчитаны энергия активации E и равновесное время τ_0 диэлектрической релаксации (табл. 2). Данные табл. 2 показывают, что энергия активации диэлектрической релаксации (T_α -процесс) снижается с 75.8 кДж/моль для ДДФ в чистом виде до 10.6 кДж/моль для ДДФ при ее использовании в сложной системе ДТ (система ДТ + ДДФ + ВЖС). Время релаксации возрастает на семь порядков при переходе от ДДФ с τ_0 – с 3.8×10^{-14} (T_α -процесс) до 2.2×10^{-7} с для ДДФ в сложной системе ДТ + ДДФ + ВЖС.

Низкие значения энергии активации и высокие значения времени релаксации в системе ДТ + ДДФ + ВЖС при –15°C обеспечивают высокую

Таблица 2. Сравнительные данные по депарафинизации дизельного топлива, энергии активации и времени релаксации систем дизельного топлива с присадками

Показатели		Обозначения показателей и их размерность	Система				
			ДДФ	ДТ	ДТ + ДДФ	ДТ + ВЖС	ДТ + ВЖС + ДДФ
Энергия активации для систем	ДДФ (T_α -процесс)	E , кДж/моль	75.8	–	–	–	–
	ДДФ (T_β -процесс)		105.9	–	–	–	–
	ДТ + ВЖС + ДДФ		–	–	–	–	10.6
Время диэлектрической релаксации	ДДФ (T_α -процесс)	τ_0 , с	3.8×10^{-14}	–	–	–	–
	ДДФ (T_β -процесс)		6.8×10^{-28}	–	–	–	–
	ДТ + ВЖС + ДДФ		–	–	–	–	2.2×10^{-7}
Показатели процесса депарафинизации	Выход ДДТ	мас. %	–	63.0	85.1	34.5	89.3
	Температура помутнения ДДТ	T , °C	–	–10	–10	–12	–16
	Температура застывания ДДТ		–	–19	–33	–17	–45

Показатели процесса депарафинизации ДТ получены при содержании в исходном ДТ присадки ДДФ 0.1 мас. % и ВЖС 0.05 мас. %. Температура депарафинизации –15°C, средняя напряженность электрического поля 10 кВ/см. Показатели процесса депарафинизации заимствованы из [12].

чувствительность дисперсных частиц *n*-алканов в электрическом поле. В случае T_{α} -процесса энергия активации диэлектрической релаксации ДДФ снижается более заметно — со 105.9 кДж/моль до 10.6 кДж/моль при использовании ДДФ в сложной системе ДТ + ДДФ + ВЖС. Время релаксации τ_0 для ДДФ возрастает с 6.3×10^{-28} с (T_{β} -процесс) до 2.2×10^{-7} с в системе ДТ + ДДФ + ВЖС. Аномальные значения времени релаксации для T_{β} -процесса объясняются некооперативностью процесса релаксации [22, 23]. Возрастание времени релаксации τ_0 для сложной системы по сравнению с чистой присадкой может быть следствием увеличения молекулярной массы (размера) образовавшихся агрегатов и ростом их адсорбционной прочности на поверхности кристаллов *n*-алканов ДТ. При этом менее подвижные и более инерционные агрегаты в сложной системе ДТ + ДДФ + ВЖС обеспечивают более высокую эффективность депарафинизации. Высокая эффективность процесса депарафинизации в электрическом поле обеспечивается исключительно диэлектрической релаксацией, происходящей на кристаллах *n*-алканов. Повышение ПЭПД происходит в результате сокристаллизации *n*-алканов и жирных спиртов [2] с последующей активацией поверхности *n*-алканов присадкой ДДФ при ее адсорбции.

Данные по ПЭПД (см. табл. 1) и данные по энергии активации и времени диэлектрической релаксации ДДФ и системы ДТ + ДДФ + ВЖС (табл. 2) позволяют сопоставить их с данными по эффективности электродепарафинизации ДТ в присутствии присадок ДДФ и ВЖС (табл. 2). Рост ПЭПД в системах ДТ + ДДФ + ВЖС за счет снижения энергии активации диэлектрической релаксации и роста времени релаксации по сравнению с чистой присадкой ДДФ, очевидно, способствует повышению эффективности процесса депарафинизации. Выход депарафинированного дизельного топлива (ДДТ) возрастает с 63.0 мас. % при депарафинизации исходного дизельного топлива до 85.1 мас. % при депарафинизации в присутствии присадки ДДФ и до 89.3 мас. % в присутствии присадок ДДФ и ВЖС. При этом использование смеси присадок при депарафинизации существенно повышает качество депарафинированного ДТ, т.е. его температуру помутнения и застывания.

Таким образом, для ДТ и систем ДТ + ДДФ, ДТ + ВЖС и ДТ + ДДФ + ВЖС выявлено две температурные области дисперсии тангенса угла диэлектрических потерь — высокотемпературная от 60 до 8°C и низкотемпературная — от 19 до минус 40°C. Диэлектрические потери в области высоких температур отнесены к проводимости ДТ в жидком состоянии, диэлектрические потери в области низких температур — к проводимости ДТ в коллоидно-дисперсном состоянии. Предложен

показатель эффективности присадок при депарафинизации (ПЭПД) $\text{tg} \delta_{-15}^{P_i} / \text{tg} \delta_{-15}^{\text{ДТ}}$, определяемый по соотношению тангенса угла диэлектрических потерь ДТ с присадками P_i относительно ДТ без присадок. ПЭПД позволяет прогнозировать эффективность присадок в качестве активаторов процесса депарафинизации ДТ в электрических полях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агаев С.Г., Дерюгина О.П. // Известия вузов "Нефть и газ". 1991. № 8. С. 45
2. Агаев С.Г., Дерюгина О.П. // Известия вузов "Нефть и газ". 1992. № 5–6. С. 37.
3. Агаев С.Г., Шевелева М.Г., Шаброва Л.А. // Химия и технология топлив и масел. 1990. № 11. С. 8.
4. Агаев С.Г., Столбов А.А. // Известия вузов. "Нефть и газ". 2011. № 2. С. 70.
5. Агаев С.Г., Шевелева М.Г., Максимова Е.С. // ЖПХ. 1993. Т. 66. № 11. С. 2589.
6. Агаев С.Г., Савченков А.Л. // ЖПХ. 1994. Т. 67. № 7. С. 1148.
7. Агаев С.Г., Халин А.Н. // Химия и технология топлив и масел. 2001. № 3. С. 38. [Chem. and Technol. of Fuels and Oils. 2001. V. 37. № 3. P. 194.]
8. Агаев С.Г., Халин А.Н., Гуляев С.В. // Химия и технология топлив и масел. 2007. № 6. С. 6.
9. Агаев С.Г., Казакова Л.П., Гундырев А.А., Сидорова Н.В. // Химия и технология топлив и масел. 1980. № 9. С. 40.
10. Агаев С.Г., Халин А.Н. // Химия и технология топлив и масел. 1997. № 6. С. 29.
11. Савченков А.Л., Агаев С.Г. // Известия вузов "Нефть и газ". 1989. № 11. С. 41.
12. Агаев С.Г., Яковлев Н.С., Столбов А.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 6. С. 22.
13. Яковлев Н.С. Автореферат дис. ... кан. технических наук. Казанский нац. исслед. Ун-т. 2013. 17 с.
14. Агаев С.Г., Столбов А.А., Яковлев Н.С. // Известия вузов. Нефть и газ. 2012. № 6. С. 95.
15. Яковлев Н.С., Агаев С.Г. // Известия вузов. Нефть и газ. 2012. № 5. С. 97.
16. Зинина Н.Д., Симанская К.Ю., Павловская М.В., Гришин Д.Ф. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2014. № 8. С. 37.
17. Луцейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988. с. 160.
18. Поплавко Ю.М., Переверзева Л.П., Раевский И.П. Физика активных диэлектриков. Ростов-на-Дону: Изд-во Юж. Федерального ун-та, 2009. с. 478.
19. Савченков А.Л., Агаев С.Г. // Химия и технология топлив и масел. 1991. № 5. С. 29.
20. Челидзе Т.Л., Дервянко А.И., Куриленко О.Д. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. Киев: Наукова думка, 1977. с. 232.
21. Pohl H. // J. of Applied Physics. 1958. V 28. № 8. P. 1182.
22. Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С. Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1986. 224 с.
23. Bertat P., Ai B., Hoang The Giam, Chatain D., Lacabanne C. // Macromol. Chem. 1976. V 177. № 5. P. 1583.