

А. П. ГРИШИН, академик П. А. РЕБИНДЕР,
Э. А. АЛЕКСАНДРОВА, З. П. МАРКИНА

О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, СТРУКТУРНОМ ЗАСТЫВАНИИ И ГИСТЕРЕЗИСЕ В РАСТВОРАХ ПАРАФИНА С ДОБАВКАМИ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Известно, что даже небольшие добавки особых поверхностноактивных (адсорбирующихся) веществ — депрессоров могут значительно замедлять или даже предотвращать формирование дисперсных пространственных структур, образуемых кристалликами парафина при охлаждении парафиносодержащих нефтепродуктов, понижая температуру их застывания⁽¹⁻³⁾.

Изучение такого депрессорного действия проводилось многими исследователями, но в основном на промышленных нефтепродуктах (масла, дистилляты, дизельные топлива и др.). При этом трудно было в столь слож-

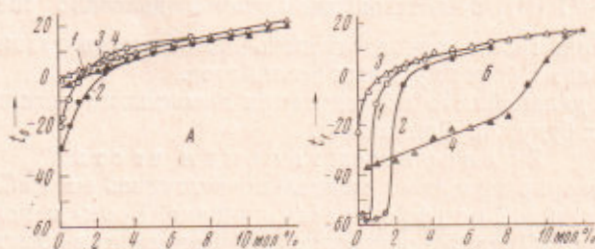


Рис. 1. Влияние парафлуу на температуру начала кристаллизации (А) и температуру застывания (Б) растворов трикозана: 1 — растворитель *n*-октан, без ПФ; 2 — растворитель *n*-октан, с добавкой ПФ; 3 — растворитель вазелиновое масло, без ПФ; 4 — растворитель вазелиновое масло, с добавкой ПФ

ных системах выявить механизм формирования кристаллизационной структуры и влияние добавок депрессоров. В связи с изучением процесса образования твердой фазы в парафиносодержащих системах весьма важное значение имеет влияние п.а.в. на температуру начала кристаллизации (t_c). Этот вопрос оказался недостаточно изученным, и здесь имеются две различные точки зрения. Одни считают невозможным изменение температуры начала кристаллизации, другие допускают эту возможность. Исследований же на модельных системах и индивидуальных углеводородах или продуктах с точно известным углеводородным составом совершенно недостаточно. Такие исследования проведены нами в этой работе. Использовались синтетические и нефтяные парафины, а также растворители различной природы. В качестве п.а.в. были взяты депрессоры: парафлуу (ПФ), сантопур (СНТ), полиалкилметакрилат (ПМК) и окисленный петролатум (ОП). Полученные результаты на примере парафлуу* приведены в табл. 1 и 2 и на рис. 1А. Из табл. 1 видно, что присутствие присадки ПФ вызывает довольно значительное понижение температуры начала кристаллизации (t_c), определявшейся как визуально (по возникновению и росту ви-

* Молекулярная масса используемого образца была равна 680.

димых кристаллов), так и по порогу возникновения мутности (оптическим путем) при относительно малых скоростях охлаждения в сравнительно широком диапазоне от 1° в мин. до 1° в час. Таким образом, эта характеристика (t_0) оказалась достаточно определенной и не зависящей ни от скорости охлаждения, ни от метода измерения.

Определение температуры растворения выпавших кристалликов парафина при медленном нагревании с той же постоянной скоростью показало, что в отсутствие добавок депрессора температура растворения (t_{SO}) близка к температуре начала кристаллизации $t_{SO} \approx t_0$. В присутствии же добавки депрессора ПФ, как видно из табл. 1, растворение осадка кристалликов парафина происходит только при значительно более высокой температуре, а именно почти при температуре растворения твердой фазы без наличия в системе депрессора ($t_{SA} = t_{SO} > t_{0A}$) и около температуры выпадения кристаллов парафина ($t_{SA} \approx t_0 > t_{0A}$). Это свидетельствует о наличии в парафинсодержащих системах в присутствии добавок депрессора резко выраженного гистерезиса температур начала кристаллизации и растворения. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с представлениями о том, что в отсутствие депрессора выпадение и обратное растворение кристаллов определяется термодинамически-равновесной зависимостью растворимости данного парафина в данном растворителе от температуры.

Таблица 1

Влияние парафлору на температуру начала кристаллизации (t_0) и растворения (t_S) твердой фазы парафина

Растворитель	Парафин *	t_0	t_{0A} с добавкой 0,5% ПФ	t_{SO}	t_{SA} с добавкой 0,5% ПФ
Толуол	Синтетический трикозан	+2,0	-4,0	+2,5	+2,5
Тетрахлорметан	То же	-3,1	-10,0	-2,5	-2,5
n-Октан	» »	-2,2	-11,0	-0,7	-0,5
Изооктан	» »	-0,5	-9,5	+1,0	+1,0
n-Октан	Синтетический эйкозан	-12,0	-23,0	-11,0	-11,0

* Добавляли в количестве 1 мол. %.

Действие же депрессора сводится к адсорбционной блокировке зародышей новой фазы, т. е. к кинетическому эффекту замедления или практически полного предотвращения начальной стадии развития этих зародышей. Новая дисперсная фаза возникает при этом лишь при достаточно больших пересыщениях раствора, что соответствует значительному понижению температуры начала кристаллизации приблизительно на 8—10°.

Обратный же процесс растворения аналогичен плавлению, и присутствие добавки поверхностноактивного вещества (депрессора) не может сказаться на температуре растворения, которая вновь соответствует растворимости, т. е. оказывается той же, что и в отсутствие депрессора (если допустить, что малые добавки депрессора не более 0,5 вес. % практически не влияют на растворимость парафина).

Адсорбционная блокировка зародышей кристаллизации может быть связана с образованием стерически выгодных адсорбционных комплексов молекул депрессора и парафина.

В табл. 2 и на рис. 1B представлены результаты наших измерений температуры застывания, определенной по потере текучести⁽⁹⁾, когда происходит образование пространственной кристаллизационной структуры, иммобилизующей весь объем растворителя — дисперсионной среды^(10, 11).

Как видно из данных табл. 2 и рис. 2 температура застывания (t_i) при не слишком высоком содержании парафина в растворе (не выше 2—

Влияние природы растворителя и парафина на температуры начала кристаллизации (t_0) и застывания (t_1) растворов 1 мол. % парафина без добавки и с добавкой 0,5% парафлюо

Растворитель	Парафин	t_0 , °C	t_0 с до- бавкой 0,5% ПФ	t_0	t_1	t_1 с до- бавкой 0,5% ПФ	$t_1 - t_0$
<i>n</i> -Октан ($t_1 = -56,8^\circ$)	Синтетический октадекан, $M = 254$, $t_S^* = 28,0^\circ$	-26,0	-33,0	7,0	-39,0	-57,0	18,0
То же	Синтетический трикозан, $M = 324$, $t_S = 46,4^\circ$	-2,2	-11,0	8,8	-12,0	-57,0	45,0
» »	Синтетический пентакозан, $M = 352$, $t_S = 52,5^\circ$	+6,0	-2,0	8,0	-2,0	-57,0	55,0
» »	Узкая фракция 478— 487° С грозненского парафина А, $M = 473$, $t_S = 63,0^\circ$	+22,5	+21,5	1,0	+16,0	-57,0	73,0
<i>n</i> -Декан * ($t_1 = -29,0^\circ$)	Синтетический трикозан, $M = 324$, $t_S = 46,4^\circ$	-1,5	-10,5	9,0	-8,0	-30,0	22,0
Тетрахлорметан ($t_1 = -22,9^\circ$)	То же	-3,1	-10,0	6,9	-5,5	-23,0	17,5
Система 70% ме- тилэтилкетона + +30% <i>n</i> -октана ($t_1 = -57,0^\circ$)	» »	+25,0	+16,0	9,0	+19,0	-57,0	76,0
Керосино-газойле- вая фракция 190—270° ($t_1 = -62,0^\circ$)	» »	-3,0	-6,0	3,0	-8,0	-68,0	60,0
Минеральное мас- ло С-220 ($t_1 = -30,0^\circ$)	» »	-7,2	-10,0	2,8	-11,5	-30,0	18,5

* Температура плавления парафина.

3 мол. %) весьма резко понижается под влиянием депрессора, доходя при малом, но оптимальном содержании парафина, т. е. при адсорбционной блокировке, до температуры застывания (кристаллизации) чистого растворителя, независимо от природы парафина. Так, например, для растворов различных парафинов в *n*-октане температура застывания под действием 0,5% ПФ понижается до температуры застывания растворителя. При этом роль депрессора сводится как к подавлению роста зародышей в новой фазе, так и, в большей степени, к предотвращению их сращения в достаточно прочный каркас.

Понятно, что при повышении содержания парафина действие депрессора исчезает еще в более резкой степени, чем при понижении температуры кристаллизации. Из табл. 2, таким образом, следует, что различная активность депрессора по отношению к застыванию в растворах парафина в различных растворителях является лишь кажущейся и при соответствующих условиях определяется температурой застывания (кристаллизации) самого растворителя. В действительности активность депрессора должна оцениваться по содержанию парафина, развитие кристаллизационной структуры которого депрессор предотвращает в данном растворителе.

Грозненский нефтяной институт

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило

14 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. H. Davis, J. C. Zimmer, *Petrol.*, 4, 2673 (1938). ² К. С. Рамайя, Тр. II Всесоюзн. конфер. по трению и износу в машинах, Изд. АН СССР, 1, 1939, стр. 417. ³ П. А. Ребиндер, Н. А. Богуславская, В. Б. Мокриевский, Сборн. Вязкость жидкостей и коллоидных растворов, Изд. АН СССР, 2, 1944, стр. 173. ⁴ Г. И. Фуке, Сборн. Присадки к смазочным маслам, М.—Л., 1946, стр. 37. ⁵ П. И. Санин, Сборн. Низкотемпературные свойства нефтепродуктов, 1949, стр. 28. ⁶ Т. П. Жузе, Колл. журн., № 12, 265 (1950); № 1, № 3 (1951). ⁷ М. И. Шахпаронов, А. А. Петрова, А. П. Гришин, Нефтехимия АН СССР, 5, № 2 (1968). ⁸ M. Chichakli, F. W. Jessen, *Ind. and Eng. Chem.*, 59, № 5, 80 (1967). ⁹ Н. И. Черножуков, Технология переработки нефти и газа, 3, М., 1967, стр. 54; Б. М. Рыбак, Анализ нефти и нефтепродуктов, М., 1962, стр. 334. ¹⁰ П. А. Ребиндер, Сборн. Физико-химическая механика дисперсных структур, М., «Наука», 1, 1966. ¹¹ P. Rehbinder, XX IUPAC Congress, Moscow, *J. of IUPAC*, 10, 337, London (1965).