

УЛУЧШЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ СУДОВЫХ ТОПЛИВ С ПОМОЩЬЮ СОПОЛИМЕРНЫХ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК

Кондрашева Н.К., Кондрашев Д.О., Попова С.В.,
Станкевич К.Е., Хасан Аль-Резк С.Д., Валид Насиф

Уфимский государственный нефтяной технический университет

В связи с возрастанием в общем объеме переработки нефти доли парафинистых нефтей ощущается постоянный дефицит промышленности в низкозастывающих моторных топливах, к которым относятся и судовые топлива. Наиболее целесообразным и экономически оправданным способом решения данной проблемы является введение в состав топлив высокоэффективных депрессорных присадок, позволяющих снизить температуру застывания высокозастывающих нефтепродуктов. Данная работа посвящена исследованию эффективности перспективных сополимерных депрессорных присадок с целью расширения ресурсов судовых топлив путем оптимизации состава и качества вводимых в топливо присадок.

В связи с возрастанием в общем, объеме добычи и переработки нефти доли парафинистых нефтей ощущается постоянный дефицит промышленности в низкозастывающих моторных топливах, к которым относятся и судовые топлива [1-4]. Использование топлив из нефтей парафинистого основания осложняется их высокими температурами застывания и малой подвижностью при низких температурах, что само по себе недопустимо и требует наличие специальных систем топливоподготовки, например, на судах [1,3,5].

Улучшение прокачиваемости топлив можно достигнуть либо путем облегчения их фракционного состава, что приводит к значительному снижению ресурсов моторных топлив, либо другим более дорогостоящим и энергоемким технологическим путем-использованием процессов депарафинизации, дегидроизомеризации и других.

В связи с этим наиболее целесообразным и экономически оправданным способом решения данной проблемы является введение в состав топлив высокоэффективных депрессорных присадок, позволяющих снизить температуру застывания недепарафинированных высокозастывающих нефтепродуктов [3-6]. К таким присадкам относятся присадки типа ВЭС, представляющие собой концентраты сополимеров этиленвинилацетата в парафино-нафтенной фракции, выкипающей в пределах 280-350 °С, или легком газойле каталитического

крекинга [2,4,6]. При подборе депрессоров к различным парафинистым топливам следует учитывать все факторы, определяющие их эффективность, главным образом химический состав и строение молекул самой присадки, компонентный и углеводородный состав базового топлива [2-7]. Особое внимание следует обратить на содержание твердых парафиновых углеводородов в депрессируемом дистилляте и их температуру плавления.

Данная работа посвящена исследованию эффективности перспективных сополимерных депрессорных присадок на примере средних и тяжелых дистиллятных фракций прямой перегонки и вторичных процессов в зависимости от молекулярной массы и концентрации активного вещества (звеньев винилацетата) в последних с целью расширения ресурсов судовых топлив путем оптимизации состава и качества вводимых в топливо присадок.

1. Исследование физико-химических свойств нефтяных фракций, используемых в качестве базовых компонентов судовых топлив

Для проведения исследований с промышленных установок прямой перегонки нефти (АТ; АВТ) и вторичных процессов (каталитического крекинга, замедленного коксования) АО НУНПЗ, селективной очистки «Уфанефтехим» отобраны нефтяные фракции; используемые в качестве компонентов судовых топлив (маловязкого и высоковязкого): прямогонная дизельная фракция с пределами выкипания 180-360 °С, легкий газойль замедленного коксования и каталитического крекинга (180-360 °С); керосино - газойлевые фракции (КГФ) замедленного коксования и каталитического крекинга, взятые в балансовом соотношении; прямогонная дизельная фракция с пределами выкипания 275-400°С, используемая при получении масла С-9, и экстракт после селективной очистки этой же фракции (275-400 °С); мазут из смеси сернистых западно-сибирских нефтей.

В лабораторных условиях на пилотной установке из сернистого мазута выделены вакуумные газойли с пределами выкипания: 350-500 °С, 350-540 °С и 350-580 °С. Четкие пределы выкипания дизельных фракций первичных и

вторичных процессов получены путем фракционирования и выделения нужной фракции 180-360 °С на лабораторной установке типа АРН-2.

С целью изучения возможности применения отобранных и полученных дистиллятных фракций в качестве базовых компонентов судовых топлив подробно изучены их физико-химические свойства (табл.1-4).

Качество вакуумных газойлей непосредственно связано с концом кипения отобранной из сернистого мазута фракции. По мере утяжеления вакуумного газойля (возрастания конца его кипения от 500 до 580 °С) происходит увеличение содержания в нем ароматических углеводородов, в особенности полициклических, и смолистых соединений. Это, в свою очередь, приводит к увеличению плотности, вязкости, содержания сернистых соединений, температуры застывания фракции (от +30 до +38 °С). Качество дизельной фракций с одинаковыми пределами выкипания 180-360 °С зависит от типа технологического процесса, в результате которого она получена. Так, вторичные легкие газойли каталитического крекинга и замедленного коксования отличаются от прямогонной дизельной фракции повышенным содержанием тяжелых ароматических углеводородов и смол, которые являются соответственными депрессорами и обеспечивают значительно более низкие температуры застывания вторичных газойлей (минус 30-минус 34 °С) по сравнению с прямогонными дизельными фракциями. Это положение так же справедливо для высокоароматизированного экстракта и утяжеленного прямогонного дистиллята (275-400 °С).

Низкотемпературные свойства керосино-газойлевых фракций (КГФ) вторичных процессов определяются, помимо группового углеводородного состава, их фракционным составом. Например, несмотря на повышенное содержание ароматических углеводородов, и смол в КГФ замедленного коксования, ввиду утяжеленного фракционного состава (конец кипения 464 °С) он отличается повышенной температурой застывания (+10 °С) по сравнению с КГФ каталитического крекинга, температура застывания которого равна минус 6 °С при конце кипения 416 °С.

Таблица 1

Характеристика вакуумных газойлей из смеси
сернистых западно – сибирских нефтей

Показатели	Вакуумный газойль		
	фр. 350-500°C	фр. 350-540°C	фр. 350-580°C
Плотность при 20°C, кг/м ³	914	921	927
Вязкость кинематическая, мм ² /с При 50°C	4.55	5.71	8.90
Температура застывания, °C	+30	+34	+38
Содержание серы, %масс.	1.62	1.65	1.80
Содержание твердых парафинов (-21°C), % масс.	7.31	6.08	5.97
Температура плавления, °C	53	57	59
Фракционный состав, °C:			
начало кипения	292	292	336
до 300°C выкипает, % об.	2	0,5	-
до 360°C то же	7	5	2
до 400°C то же	26	22	14
до 420°C то же	40	35	25
до 450°C то же	65	53	43
до 480°C то же	90	78	56
до 500°C то же	94	85	76
Групповой углеводородный состав, % масс.:			
парафино - нафтеновые углеводороды	44.2	42.8	38.2
ароматические	52.8	53.6	57.4
в т. ч. легкие	17.0	15.6	14.8
средние	32.2	30.0	31.0
тяжелые	3.6	8.0	11.6
смолы	3.0	3.6	4.4

Таблица 2

Характеристика средних дистиллятов, вырабатываемых на Ново-Уфимском НПЗ

Показатели	Прямогонная дизельная фракция (180-360 °С)	Легкий газойль замедленного коксования (180-360 °С)	Легкий газойль каталитического крекинга (180-360 °С)
Плотность при 20 °С, кг/м ³	838	887	864
Вязкость кинематическая, мм ² /с			
при 20 °С	4.46	3.69	3.66
при 50 °С	2.41	2.04	2.03
Температура застывания, °С	-22	-34	-30
Содержания серы, %масс.	0.61	1.99	0.98
Содержание твердых парафинов (-21°С), %масс.	0.1	0.14	0.1
Фракционный состав, °С			
начало кипения	188	224	203
10% выкипает при температуре	238	238	219
50% то же	276	264	260
90%то же	331	326	327
конец кипения	363	361	358
Групповой углеводо- родный состав, % масс.:			
парафино - нафтеновые углеводороды	68.10	68.44	56.13
ароматические	31.6	29.32	42.56
в т. ч. легкие	10.4	2.66	6.22
средние	21.2	16.66	15.78
тяжелые	-	10.0	20.65
смолы	0.3	2.24	1.22

Таблица 3

Характеристика КГФ, вырабатываемых на установке замедленного коксования и каталитического крекинга

Показатели	КГФ замедленного коксования (балансовая смесь 1:2)	КГФ каталитического крекинга (балансовая смесь 2:1)
Плотность при 20°C, кг/м ³	946	874
Вязкость кинематическая, мм ² /с при 20°C	14.46	4.74
при 50°C	5.28	2.43
Температура застывания, °C	+10	-6
Содержание серы, %масс.	2.35	1.08
Содержание твердых парафинов (-21°C), % масс.	1.43	1.40
Температура плавления, °C	55	48
Фракционный состав, °C:		
начало кипения	220	200
10% выкипает при температуре	238	214
50% то же	322	270
90% то же	426	387
конец кипения	464	416
до 300°C выкипает, % об.	42	63
до 360°C то же	64	85
до 400°C то же	64	85
до 420°C то же	81	94
до 450°C то же	88	-
Групповой углеводородный состав, % масс.:		
парафино - нафтеновые углеводороды	36.0	50.0
ароматические	59.2	48.0
в т. ч. легкие	8.2	15.2
средние	17.2	8.6
тяжелые	33.8	24.2
смолы	4.8	2.0

Таблица 4

Характеристика средних дистиллятов, вырабатываемых на «Уфанефтехим»

Показатели	Экстракт фр. 275-400 °С	Дистиллят прямогонный фр. 275-400 °С
Плотность при 20 °С, кг/м ³	928	889
Вязкость кинематическая, мм ² /с, при 50°С	10.91	9.34
Температура застывания, °С	-4	+12
Содержание серы, %масс.	2.18	1.25
Содержание твердых парафинов (-21°С), % масс.	1.56	5.81
Температура плавления, °С	48	55
Фракционный состав, °С:		
начало кипения	286	256
10% выкипает при температуре	-	326
50% то же	-	366
90% то же	-	412
конец кипения	405	420
до 300 °С выкипает, % об.	2	2
до 360 °С то же	57	38
до 400 °С то же	96	90
до 420 °С то же	-	98
Групповой углеводородный состав, % масс.:		
парафино - нафтеновые углеводороды	29.8	51.4
ароматические	67.0	47.6
в т. ч. легкие	22.6	16.6
средние	14.4	18.2
тяжелые	30.0	12.8
смолы	3.2	1.0

2. Изучение эффективности действия на нефтяные фракции сополимерных депрессорных присадок в зависимости от молекулярной массы и концентрации активного вещества

Исследованы две серии опытных образцов депрессорных присадок типа сополимеров этилена с винилацетатом–ВЭС с различной концентрацией активного вещества (звеньев ВА) и молекулярной массой, оцениваемой по показателю текучести расплава (ПТР) на десяти промышленных образцах нефтяных фракций различного фракционного и углеводородного состава (табл.5-8).

Показано, что максимальная депрессия температуры застывания исследуемых нефтяных фракций достигается при концентрации сополимерной депрессорной присадки 0.1÷0.25 %масс. И в зависимости от углеводородного и фракционного состава фракции находится в пределах 28÷40 °С. При увеличении содержания депрессорной присадки свыше 0.25 %масс. Температура застывания нефтяной фракции практически не снижается.

Таблица 5

Приемистость вакуумных газойлей к депрессорным присадкам
I серии различной концентрацией звеньев ВА:
А – 1047/20; Б – 1040/15; В – 1013/2; Г – 1044/14; Д – 1065/18

Присадк и	ВА, %масс.	Фракция, °С	Температура застывания, °С при содержании присадки, %масс.					ΔТ,°С
			0	0.1	0.25	0.5	1.0	
А	18.8	350-500	30	16	16	22	23	14
		350-540	34	21	10	7	7	27
		350-580	38	30	30	22	26	16
Б	27.0	350-500	30	23	18	8	18	22
		350-540	34	19	16	23	-	18
		350-580	38	23	21	17	19	21
В	31.4	350-500	30	24	2	5	-	28
		350-540	34	5	1	0	2	34
		350-580	38	25	14	12	12	26
Г	35.4	350-500	30	6	4	-2	0	32
		350-540	34	1	0	3	-	34
		350-580	38	18	11	16	-	27
Д	40.4	350-500	30	6	3	6	-	27
		350-540	34	14	6	-2	-2	36
		350-580	38	20	14	12	12	26

Таблица 6

Приемистость вакуумных газойлей к депрессорным присадкам II серии
(с различным ПТР и концентрацией ВА=30%масс.) :
Е – 1045/14; Ж – 1024/14; З – 1029/14; И – 1061/20; К – 1034/12

Присадки	ПТР	Фракция, °С	Температура застывания, °С при содержании присадки, %масс.					ΔТ, °С
			0	0.1	0.25	0.5	1.0	
Е	0.08	350-500	30	30	20	22	-	10
		350-540	34	25	19	23	-	15
		350-580	38	27	23	20	26	18
Ж	0.7	350-500	30	9	9	6	6	24
		350-540	34	24	8	6	6	28
		350-580	38	32	19	12	12	26
З	19.2	350-500	30	19	15	8	8	22
		350-540	34	10	2	2	-	32
		350-580	38	25	18	10	12	28
И	40	350-500	30	18	5	5	-	25
		350-540	34	14	10	2	8	32
		350-580	38	32	22	24	-	16
К	87.6	350-500	30	28	26	20	24	10
		350-540	34	28	28	-	-	6
		350-580	38	34	34	-	-	4

Таблица 7

Приемистость нефтяных фракций к депрессорным присадкам I серии
(с различной концентрацией ВА)

Фракция	ВА, %масс.	Присадки	Температура застывания, °С содержании присадки, %масс.						ΔТ, °С
			0	0.05	0.1	0.25	0.5	1.0	
Прямогонная дизельная фр. (180-360 °С)	31.4	В		-28	-30	-30	-	-	8
	35.4	Г	-22	-	-26	-30	-34	-34	12
	40.4	Д		-	-26	-26	-34	-26	12
Легкий газойль каталитического крекинга (180-360 °С)	31.4	В		-38	-54	-48	-	-	24
	35.4	Г	-30	-38	-46	-42	-	-	16
	40.4	Д		-44	-40	-40	-40	-38	14
Легкий газойль замедленного коксования (180- 360 °С)	31.4	В		-34	-34	-36	-36	-	2
	35.4	Г	-34	-34	-38	-34	-	-	4
	40.4	Д		-	-34	-34	-34	-	0

Таблица 8

Приемистость нефтяных фракций к депрессорным присадкам I серии
(с различной концентрацией ВА)

Фракция	ВА, %масс.	Приса дки	Температура застывания, °С содержании присадки, %масс.						Δ Т, °С
			0	0.05	0.1	0.25	0.5	1.0	
КГФ замедленного коксования	31.4	В		-24	-30	-26	-26	-	40
	35.4	Г	+10	-24	-28	-24	-	-	38
	40.4	Д		-24	-30	-22	-20	-18	40
КГФ каталитического крекинга	31.4	В		-	-34	-38	-32	-	32
	35.4	Г	-6	-36	-36	-34	-36	-	30
	40.4	Д		-	-26	-28	-28	-18	22
Экстракт фракции 275- 400 °С	31.4	В		-14	-32	-30	-	-	28
	35.4	Г	-4	-	-22	-26	-28	-26	24
	40.4	Д		-	-26	-28	-26	-	24
Дистиллят прямогонный фр. 275-400 °С	31.4	В		-	-16	-16	-10	-	28
	35.4	Г	+12	-	-12	-14	-18	-	30
	40.4	Д		-	0	-8	-14	-12	26

Из десяти исследуемых опытных сополимеров этилена с винилацетатом наиболее эффективными оказались три присадки из первой серии с содержанием активного вещества ВА 30÷40 %масс. И две присадки из второй серии с показателем ПТР 0.7÷19.2 (показатель текучести расплава).

3. Исследование приемистости утяжеленных вакуумных газойлей к сополимерным депрессорным присадкам

Результаты исследования депрессорных свойств сополимерных присадок на примере вакуумных газойлей с различным концом кипения представлены в табл. 5 и 6.

Анализ приемистости вакуумных газойлей к присадкам первой серии (А-Д) в зависимости от содержания в них активных звеньев винилацетата (ВА) показал, что все исследуемые присадки А-Д обладают депрессорными свойствами. Однако эффективность действия их различна. Наиболее эффективными оказались присадки с содержанием звеньев ВА 31.4□40.4%масс. С уменьшением концентрации последних эффективность присадок уменьшается.

Так, для фракции вакуумного газойля 350-500 °С (см. табл. 5) наибольшее снижение температуры застывания достигнуто при использовании присадки Г

(ВА=35.4 %масс.), которое составило минус 2 °С в диапазоне концентраций последней 0.1-0.5%масс., наименьшее (температура застывания +16 °С)-присадки А (ВА=18.6 %масс.) в интервале концентраций 0.1-0.25%масс.

Присадка В (ВА=31.4 %масс.) и Д (ВА=40.4 %масс.), дали максимальную депрессию, равную 28 и 27 °С соответственно, в интервале концентраций 0.1-0.25 %масс.

Присадка же Б (ВА=27 %масс.) при добавлении 0.5 %масс. Снизила температуру застывания вакуумного газойля (350-500 °С) на 22 °С.

По силе депрессорного действия на вакуумный газойль (350-500 °С) присадки первой серии можно расположить в ряд активности: Г ($\Delta T=32^\circ\text{C}$) – В ($\Delta T=28^\circ\text{C}$) – Д ($\Delta T=27^\circ\text{C}$) - Б ($\Delta T=22^\circ\text{C}$) - А ($\Delta T=14^\circ\text{C}$), где в скобках указана величина максимальной депрессии температуры застывания фракции. Таким образом, наибольшей депрессией обладают присадки В и Г; которые снизили температуру застывания фракции вакуумного газойля (350-500 °С) на 32-28 °С с оптимальной концентрацией активных звеньев ВА=31.4-35.4 %масс.

Во фракции 350-540 °С наибольшее снижение температуры застывания до минус 2 °С достигается при применении присадки Д. При этом максимальная депрессия температуры застывания фракции составила, 36 °С при оптимальной концентрации присадки 0.5 %масс. Характерно отметить, что присадка действует в широком интервале концентраций: 0.25-1.0 %масс. Хорошей активностью обладают в данном случае присадки Г и В, которые снизили температуру застывания исследуемой фракции на 30 °С при оптимальной их концентрации 0.1 и 0.25 % масс. соответственно.

Наименьшее снижение температуры застывания ($\Delta T=18^\circ\text{C}$) дала присадка Б. Присадка А занимает при этом промежуточное положение ($\Delta T=27^\circ\text{C}$).

Ряд активности присадок первой серии для фракции 350-540 °С: Д ($\Delta T=28^\circ\text{C}$) – В ($\Delta T=28^\circ\text{C}$) – Г ($\Delta T=28^\circ\text{C}$) – А ($\Delta T=28^\circ\text{C}$) – Б ($\Delta T=28^\circ\text{C}$).

Во фр. 350-580 °С наибольшее снижение температуры застывания было достигнуто с помощью присадок Г, В, Д при оптимальной их концентрации 0.25-0.5 %масс.

Наименее эффективной для фракции 350-580 °С оказалась присадка А, которая снизила температуру застывания с +38 °С до +22 °С.

Таким образом, наиболее эффективной присадкой является присадка Г, которая дала максимальную депрессию при максимальном ее расходе 0.25 %масс. против 0.5 %масс. для присадок Д и В.

Отсюда следует вывод, что для фракций вакуумных газойлей наибольшей депрессорной способностью обладают образцы присадок первой серии Г, В и Д. При этом наибольшую приемистость к депрессорным присадкам проявляет фракция вакуумного газойля 350-540 °С, которая дает максимальную величину депрессии, равную 36 °С.

Далее были проведены исследования приемистости вакуумных газойлей к присадкам второй серии (Е-К) в зависимости от показателя ПТР, характеризующего молекулярную массу присадок (см. табл. 6), при практически равной концентрации звеньев активного вещества винилацетата в последних (ВА-30 %масс.).

Во фр. 350-500 °С наибольшее снижение температуры застывания (до +5 °С) достигается с помощью присадок И и З в интервале концентраций 0.25-0.5 %масс.

Низкими депрессорными свойствами обладают присадки К и Е, которые снизили температуру застывания фракции всего на 10 °С. Все исследуемые присадки действуют в широком интервале концентраций 0.25-1.0 %масс. за исключением присадки Е (0.25-0.5 %масс.).

Наибольшая депрессия ($\Delta T=25$ °С) температуры застывания фр. 350-500 °С наблюдается при использовании присадки И. Таким образом, можно расположить присадки второй серии в следующий ряд активности:

И ($\Delta T=25$ °С) – Ж ($\Delta T=24$ °С) - З ($\Delta T=22$ °С) – К ($\Delta T=10$ °С) – Е ($\Delta T=10$ °С).

Для фракции 350-540 °С наиболее эффективными оказались присадки З и И при концентрации 0.25 %масс. Причем, присадка З наиболее эффективна, т. к. дала минимальную температуру застывания фракции (+2 °С) при 0.25 %масс. содержании присадки.

Наименее эффективной из всей второй серии оказалась присадка К с показателем ПТР равным 87.6, т.к. при такой же концентрации она снизила температуру застывания фракции до +28 °С (т.е. на 6 °С). И только при увеличении концентрации до 1.5 %масс. эффективность ее действия возрастает.

Характерно отметить, что все исследуемые присадки действуют в широком, интервале концентрации (0.25-1.0 %масс.), за исключением присадок Е и К (0.1-0.25 %масс.).

Таким образом, наибольшая депрессия ($\Delta T=32$ °С) характерна для присадок З и И.

Ряд активности присадок второй серии для фр. 350-540 °С: З ($\Delta T=32$ °С) – И ($\Delta T=32$ °С) – Ж ($\Delta T=28$ °С) – Е ($\Delta T=15$ °С) – К ($\Delta T=6$ °С).

Для фр. 350-580 °С лучшими оказались присадки З и Ж, для которых величина максимальной депрессии составила 28 °С и 26 °С соответственно.

Анализируя эффективность присадок второй серии можно сделать вывод о том, что депрессорной способностью обладают присадки: Ж, З, И с показателем ПТР равным 0.7, 19.2 и 40. При этом наибольшую приемистость к депрессорным присадкам проявляет (как и для присадок первой серии) фракция 350-540 °С, максимальная депрессия температуры, застывания которой равна 32 °С.

При обобщении полученных результатов по изучению зависимости температуры застывания вакуумных газойлей от концентрации присадок с различным содержанием ВА и ПТР оптимально установлено следующее:

1. Из пяти присадок первой серии наиболее эффективными оказались лишь три - В, Г и Д с содержанием звеньев винилацетата-31.4, 35.4 и 40.4 % масс. соответственно.

Во фр. 350-500 и 350-580 °С действие присадки Д почти идентично действию присадки В. Так, во фр. 350-500 °С присадка В дает наименьшую температуру застывания (+2 °С), как и присадка Д (+3 °С). А во фр. 350-580 °С эти две присадки снизили температуру застывания лишь до +14 °С.

Так как винилацетат является сравнительно дорогим продуктом, то рекомендуется применять присадки В и Г с содержанием звеньев винилацетата 31.4 и 35.4 %масс. соответственно.

Для фр. 350-500 °С и 350-540 °С лучше применять присадку В, а для фр. 350-580 °С, как более тяжелой, присадку Г.

2. Из пяти предложенных присадок второй серии наиболее эффективными, с точки зрения ПТР, оказались лишь две – Ж и З с показателем ПТР 0.7 и 19.2 соответственно.

Так как ПТР оценивается величиной, характеризующей вязкость расплава сополимера, то с увеличением ПТР увеличивается и вязкость концентрации сополимера, что является весьма нежелательным явлением, ухудшающим такие эксплуатационные свойства топлив как прокачиваемость и подвижность при низких температурах, усложняет их транспортировку и перекачку.

Таким образом, исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что из пяти образцов присадок второй серии наиболее эффективными оказались присадки со значениями ПТР 0.7 и 19.2 т.е. присадки Ж и З. Использование присадки И (ВА=40 %масс.) считаем не целесообразным из-за незначительного снижения температуры застывания фракции при большом увеличении молекулярной массы присадки, а, следовательно, и вязкости смеси.

Неодинаковая приемистость вакуумных газойлей к исследуемым депрессорным присадкам при прочих равных условиях связана с их различным групповым углеводородным составом.

Сополимерная депрессорная присадка ВЭС воздействует на н-парафины, которые обладают хорошей приемистостью к депрессорам еще в предкристаллизационный период. Это объясняется солубилизацией, т.е. коллоидным растворением дисперсной фазы под действием поверхностно-активного вещества – депрессора. Эффективность присадки определяется составом дисперсионной среды. Большой эффективностью обладают фракции, характеризующиеся наибольшими отношениями моноциклических ароматических углеводородов к сумме – би - и полициклических. Наибольшую эффективность присадка данного типа проявляет в растворах н-парафинов во фракциях моноциклических ароматических углеводородов, экранированных боковыми парафиновыми цепями. Так во фр. 350-540 °С очевидно содержится большое количество моноароматических углеводородов, экранированных парафиновыми цепями, чем во фр. 350-580 °С, где концентрация тяжелой конденсированной ароматики наибольшее (11.8 %), а доля легких ароматических углеводородов – наименьшая (14.8 %). А тяжелая ароматика имеет плохую приемистость к депрессорным присадкам данного строения вследствие коротких боковых цепей.

Смолы при малых концентрациях препятствуют кристаллообразованию парафиновых углеводородов. Наличие во фракции большей концентрации смол и высококонденсированной ароматики увеличивает ее вязкость и отрицательно сказывается на эффективность действия депрессорной присадки, по-видимому, за счет увеличения вязкости углеводородной смеси.

Во фр. 350-580 °С содержащиеся смолы и высококонденсированная ароматика способствуют увеличению вязкости углеводородной смеси (до 6.9 мм²/с), что приводит к снижению приемистости фракции к депрессору.

Фр. 350-540 °С содержит оптимальное количество смол (3.6 %), при котором достигается небольшая вязкость системы (5.71 мм²/с), не препятствующая происходящим структурным изменениям в системе. Кроме того, на приемистость нефтяных фракций большое влияние оказывают содержащиеся в них твердые парафиновые углеводороды.

Во фр. 350-500 °С содержание твердых парафинов составляет 7.31 %, где уже преодолена максимально допустимая их концентрация. Но, тем не менее, депрессия не исчезает, по-видимому, из-за сравнительно низкой температуры их плавления (+53 °С), т.е. из-за малого содержания высокоплавких углеводородов. Поэтому депрессия во фр. 350-500 °С значительнее, чем во фр. 350-580 °С, где содержание твердых парафинов хотя и ниже (5.9 %), но температура их плавления максимальная (+59 °С), что свидетельствует о наличии высокоплавких углеводородов.

Оптимальное количество твердых парафинов, с точки зрения депрессии, содержится лишь во фр. 350-540 °С, где концентрация твердых парафинов (с температуры плавления +57 °С) составила 6% масс..

Таким образом, депрессорные свойства присадок зависит не только от концентрации, но и от молекулярного веса (температура плавления) твердых парафиновых углеводородов, содержащихся в нефтяных фракциях.

4. Изучение приемистости дизельных фракций (180-360°C) прямой перегонки и вторичных процессов к сополимерным депрессорам

Исходя из результатов проведенных исследований в дальнейшем были использованы наиболее эффективные присадки: три присадки с оптимальным содержанием активных звеньев ВА и четыре – с оптимальной величиной ПТР.

В табл. 7-8 представлены результаты изучения приемистости дизельных фракций (180-360 °С) прямой перегонки и вторичных процессов к депрессорным присадкам ВЭС.

При добавлении присадок первой серии с различным содержанием ВА к прямогонной дизельной фракции наибольший депрессорный эффект достигнут при применении присадок Г (ВА=35.4 %масс.) и Д (ВА=40.4 %масс.), при оптимальной концентрации которых (0.5 %мас.) температура застывания фракции снижается до минус 34 °С.

При добавлении присадок второй серии с различным ПТР наибольший депрессорный эффект получен с присадкой И (ПТР=40.0) при ее концентрации 0.25-0.5 %масс. Присадка И снизила температуру застывания дизельной фракции на 18 °С, тогда как присадка З (ПТР=19.2) и Ж (ПТР=0.7) на 10° С, а присадка Е (ПТР=0.08) дала депрессию температуры застывания фракции всего на 2 °С.

В легком газойле замедленного коксования (фр. 180-360 °С), максимальная депрессия температуры застывания составила 2÷4 °С, т.е. для данной фракции присадки не обладают депрессорным эффектом.

Легкий газойль каталитического крекинга с такими же пределами выкипания, обладает лучшей приемистостью к депрессорным присадкам. При их концентрации 0.1-0.25 %масс. температура застывания легкого газойля каталитического крекинга снизилась с минус 30 °С до минус 40÷50 °С. Присадки по активности можно расположить в ряд В (ΔТ=24 °С) – Г (ΔТ=16 °С) Д (ΔТ=10 °С).

Наибольшей приемистостью к сополимерным депрессорным присадкам при одинаковом фракционном составе 180-360 °С обладает легкий газойль каталитического крекинга, а наименьшей – легкий газойль замедленного коксования. Прямогонная дизельная фракция занимает в данном случае

промежуточное положение. При этом наибольшим депрессорным эффектом обладают присадки с содержанием звеньев ВА 31.4÷40.4 %масс. и с показателем ПТР 0.7÷19.2.

Более высокая приемистость легкого газойля каталитического крекинга по сравнению с легким газойлем замедленного коксования и прямогонной дизельной фракцией объясняется различиями в их групповом углеводородном составе.

Несмотря на то, что в легком газойле каталитического крекинга суммарное содержание парафино-нафтеновых углеводородов несколько ниже, чем в легком газойле замедленного коксования и прямогонной дизельной фракции, ароматические углеводороды в нем представлены в основном моно – и бициклической ароматикой, экранированными, по видимому, длинными боковыми цепями, что и обеспечивает более высокую депрессию температуры застывания первого. При этом, как было замечено ранее, ароматические углеводороды, концентрация которых несколько выше в легком каталитическом газойле (42.65 %масс.) по сравнению с другими исследуемыми фракциями, являются благоприятной дисперсионной средой для присадок данного класса. Кроме того, содержание смол, которые снижают приемистость дистиллятов к депрессорным присадкам, в легком газойле каталитического крекинга в два раза ниже, чем в легком газойле замедленного коксования.

5. Восприимчивость керосино – газойлевых фракций (КГФ) вторичных процессов к сополимерам типа ВЭС

В табл. 7, 8 приведены зависимости приемистости КГФ замедленного коксования и каталитического крекинга к сополимерным депрессорным присадкам.

Из приведенных данных видно, что КГФ, как замедленного коксования, так и каталитического крекинга, обладают хорошей приемистостью к исследуемым депрессорным присадкам, максимальная депрессия температуры застывания при этом составила 30–40°C, (для КГФ замедленного коксования – 40 °С, а для КГФ каталитического крекинга – 32 °С) при концентрации присадки 0.1 %масс. При этом температура застывания КГФ замедленного коксования

снизилась с +10 °С до минус 30 °С, а КГФ каталитического крекинга с минус 6°С до минус 36 °С, т.е. до более низкой температуры в последнем случае.

Следует отметить, что наиболее эффективны присадки с содержанием ВА=31.4÷40.4 %масс. и с ПТР 0.7-19.2-40 для этих фракций.

Характерно отметить, что исследуемые присадки в КГФ замедленного коксования работают в более узком интервале концентраций 0.1□0.25%масс. (в зависимости от ВА и ПТР), чем в КГФ каталитического крекинга, где самая низкая температура застывания достигается в интервале концентраций депрессора 0.1÷0.5 %масс.

Более высокая депрессия для КГФ замедленного коксования достигнута за счет более высокой исходной температуры застывания фракции (+10 °С), чем для КГФ каталитического крекинга (минус 6 °С), при практически равном содержании в них твердых парафинов, а также за счет повышенной концентрации ароматических углеводородов в первом.

6. Приемистость фракций 275-400 °С к синтетическим депрессорным присадкам

Были исследованы прямогонная дизельная фракция с пределами выкипания 275-400 °С, используемая для производства масел С-9, а также экстракт этой же фракции, полученный после ее селективной очистки на «Уфанефтехим».

Все исследуемые присадки снизили температуру застывания как исходной фракции, так и экстракта, на 20÷30 °С: фракции 275-400 °С прямогонного дистиллята с +12 °С до минус 8÷16°С, а экстракта с минус 4 °С до минус 22÷32 °С при концентрации присадок первой серии А - Д 0.1÷0.25 %масс. и присадок второй серии Е - К 0.25÷0.5 %масс. При этом максимальная депрессия в обоих случаях достигла 24÷28 °С для присадок А - Д и 26÷42 °С для присадок Е – К.

Высокая приемистость экстракта объясняется, по-видимому, наличием в его составе ароматических углеводородов, экранированных боковыми парафиновыми цепями.

Наиболее высоким депрессорным эффектом обладает присадка первой серии для обеих фракций – В (с содержанием ВА=31.4 %масс.) и второй серии – И (с ПТР 40.0). Хорошими депрессорными свойствами обладают также присадки: Г и Д (с ВА=35.4 и 40.4%масс. соответственно), а также присадки З и Ж (с ПТР 19.2 и 0.7 соответственно).

Из представленных данных видно, что наиболее высокими депрессорным действием обладают сополимерные присадки с содержанием звеньев ВА=31.4 %. Хорошим депрессорным эффектом обладают также присадки с содержанием ВА 35÷40%масс. и присадки с показателем ПТР от 0.7 до 19.2.

Выводы

1. Исследованы две серии опытных образцов депрессорных присадок сополимера этилена с винилацетатом (ВА) – ВЭС различного состава и от различной молекулярной массы, оцениваемой по показателю текучести расплава (ПТР), на промышленных образцах нефтяных фракций различного фракционного и углеводородного состава.

2. Показано, что максимальная депрессия температуры застывания исследуемых нефтяных фракций достигается при концентрации присадки 0.1-0.25% масс., и в зависимости от природы и фракционного состава находится в пределах 28÷40°C.

При увеличении содержания присадки свыше 0.25 %масс. температура застывания практически не снижается.

3. Из десяти исследуемых опытных сополимеров наиболее эффективными оказались три присадки из первой серии с содержанием ВА 30÷40% и две присадки второй серии с ПТР 0.7-19.2.

4. Показано, что все исследуемые фракции обладают хорошей приемистостью к присадкам ВЭС и в зависимости от фракционного и группового углеводородного состава. Снижение их температуры застывания в среднем до минус 20÷40 °С в концентрациях присадок от 0.1-0.5 %масс..

5. Приемистость нефтяных фракций к депрессорной присадке ВЭС в большей степени зависит от содержания в топливе парафиновых углеводородов и возрастает с увеличением молекулярной массы последних.

При этом большое влияние оказывает как количество, так и качество твердых парафинов. С увеличением содержания в нефтяных фракциях высокомолекулярных твердых парафинов эффективное действие сополимерных присадок снижается.

Для вакуумных газойлей наилучшей приемистостью обладает фр. 350-540 °С, содержание твердых парафинов 6.08 % и температура плавления 57 °С.

Литература

1. Митусова Т.Н., Полина Е.В., Калинина М.В. Современные дизельные топлива и присадки к ним. – М.: Техника, 2002. – 64 с.

2. Митусова Т.Н., Сафонова Е.Е., Брагина Г.А., Бармина Л.В. Дизельные топлива и присадки, допущенные к применению в 2001-2004 гг. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. - № 1. – С. 12-14.

3. Кондрашев Д.О., Фоломеева А.Г., Кондрашева Н.К. Эффективность действия депрессорных присадок на низкотемпературные свойства дизельных топлив. - Тезисы докладов IV Конгресса нефтегазопромышленников России.-Уфа, май 2003.-с.120-121.

4. Кондрашева Н.К., Фоломеева А.Г., Кондрашев Д.О. Восприимчивость нефтяных фракций к сополимерам этилена с винилацетатом. - Тезисы докладов IV Конгресса нефтегазопромышленников России.-Уфа, май 2003.-с.121-122.

5. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. М., Химия, 1990.–237с.

6. Кондрашева Н.К. Разработка и внедрение новых технологий производства унифицированных видов судовых топлив и осевых масел. Дисс... докт.техн.наук. – Уфа: 1996. – 436 с.

7. Кондрашев Д.О., Фоломеева А.Г., Кондрашева Н.К., Закиров О.А. Дизельные топлива с улучшенными низкотемпературными и экологическими свойствами. – Тезисы докладов XVI Международной научно-технической конференции «Реактив 2003» - Уфа, 2003.