

УДК 665.637.5

**ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАПСОВОГО МАСЛА
С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ НА СВОЙСТВА ОСТАТКА ВИСБРЕКИНГА****М.В. ВОЛКОВА, Т.А. БАКУТИС, канд. техн. наук, доц. А.А. ЕРМАК
(Полоцкий государственный университет)**

Рассмотрены причины, приводящие к снижению коллоидной устойчивости частиц дисперсной фазы остатка висбрекинга нефтяного гудрона. Приведены результаты исследования свойств продукта взаимодействия нерафинированного рапсового масла с моноэтаноломином. Изучено влияние вышеуказанного продукта на коллоидную устойчивость, химическую активность, низкотемпературные свойства и динамическую вязкость остатка висбрекинга. Показано, что продукт взаимодействия рапсового масла с моноэтаноломином оказывает эффективное пептизирующее и стабилизирующее воздействие на частицы дисперсной фазы остатка висбрекинга.

Введение. Широкое внедрение на современных НПЗ процессов углубленной переработки нефти неизбежно приводит к ухудшению показателей качества топочных мазутов. Это связано с увеличением содержания в них компонентов, вырабатываемых на вторичных процессах, обладающих низкой седиментационной и агрегативной устойчивостью.

В отличие от прямогонных нефтяных остатков, остаток висбрекинга содержит помимо природных асфальтенов и смол, продукты их термического распада, частицы кокса, карбены, карбониды, обладающие значительно более низким сродством к компонентам дисперсионной среды. В процессе висбрекинга гудронов протекают реакции термического крекинга, поликонденсации и деалкилирования, вследствие чего образуются вторичные асфальтены, характеризующиеся высокой степенью ароматичности. По сравнению с нативными асфальтенами они имеют меньшие размеры, большую плотность, отличаются более высокой конденсированностью полициклических фрагментов молекулы, чем асфальтены нефтяных остатков, получаемых при прямой перегонке нефти [1, 2]. Термохимические превращения, протекающие в процессе висбрекинга, приводят к образованию коксовых отложений в технологическом оборудовании установки, снижению выхода, седиментационной устойчивости и качества целевого продукта. В процессе его хранения на дне резервуаров происходит образование осадка, который не только уменьшает рабочую емкость резервуаров, но и снижает эффективность работы подогревателей. Ухудшается прокачиваемость продукта и полученного на его основе топочного мазута по трубопроводам, забиваются мазутные фильтры. Ухудшается распыление мазута форсунками, в результате чего снижается полнота сгорания топлива и увеличивается расход водяного пара или сжатого воздуха на его распыление. Электростанции и котельные, сжигающие мазут, также сталкиваются с проблемами загрязнения окружающей среды, высокотемпературной ванадиевой и низкотемпературной сернокислотной коррозией.

Для предотвращения вышеуказанных явлений, на стадии производства и отгрузки, или при хранении и подготовке к сжиганию в мазут вводят многофункциональные присадки. В США широкое распространение получили твердые присадки HYBASE на магниевой основе, производимые компанией WITCO. Магнийсодержащее активное вещество присадок образует с присутствующим в мазуте ванадием высокоплавкие магний-ванадиевые комплексы, в результате чего соединения ванадия теряют коррозионную активность. В Швеции разработана присадка Protea Coronata M-29, представляющая собой смесь модифицированных жирных кислот, с добавлением соединений магния, предназначенная для снижения коррозионной активности продуктов сгорания мазута, образования отложений, содержания вредных веществ в дымовых газах. В России применяются магнийсодержащие присадки серии ВНИИНП-102, 106, 200 на углеводородной основе, а также твердая присадка на магниевой основе, получившая обозначение ВТИ-4ст. Многофункциональные присадки обладают рядом положительных свойств, повышающих эффективность использования мазута. Одним из таких свойств является диспергирующий эффект, который обусловлен повышением сродства частиц дисперсной фазы при их смачивании присадкой к органической фазе мазута, вследствие чего предотвращается их оседание. Важным качеством присадки является очищающий эффект, который достигается благодаря наличию в присадке полярных молекул, способных образовывать пленку на поверхности металла, защищающую стенки резервуаров и мазутопроводов от коррозии и обеспечивающую их чистоту. Применение присадок дает значительный экономический и экологический эффект, особенно при сжигании тяжелых остаточных топлив вторичного происхождения.

В последнее время в силу нестабильности на нефтяном рынке, экономических и экологических факторов, в мировом производстве поверхностно-активных веществ (ПАВ) различного назначения преобладает тенденция к использованию воспроизводимого природного сырья, в частности растительных масел [3]. Особый интерес в этом плане представляет рапсовое масло [4].

Как правило, ПАВ растительного происхождения получают на основе предварительно выделенных и глубокоочищенных от примесей жирных кислот или их сложных эфиров, чаще всего метиловых. Полученные по такой технологии продукты содержат до 100 % целевого вещества. Применение данных ПАВ технологически и экономически оправдано при производстве моющих средств, продуктов бытовой химии, косметологической и фармакологической продукции, при получении присадок и добавок к моторным топливам [5, 6] и пр. Однако относительно высокая стоимость таких ПАВ сдерживает их широкое применение при переработке тяжелых нефтяных остатков и получении топочного мазута на их основе. В связи с вышесказанным поиск способов производства дешевых поверхностно-активных композиций на основе местных возобновляемых источников сырья является актуальной задачей.

Учитывая тот факт, что для смолисто-асфальтеновых веществ наиболее характерны диполь-дипольные взаимодействия, образование водородных связей и донорно-акцепторных комплексов, а также кислотные свойства [7], наибольшим средством к ним будут обладать растворимые в дисперсионной среде остатка висбрекинга органические азотсодержащие соединения. В качестве таких соединений потенциально могут быть использованы продукты взаимодействия растительных масел с моноэтаноламин (МЭА), хорошо растворимые в нефтепродуктах и содержащие в своем составе моноэтаноламиды жирных кислот и их производные, а также сопутствующие компоненты, в частности, моно- и диглицериды жирных кислот, глицерофосфолипиды и их производные. Благодаря дифильному строению молекул эти соединения способны адсорбироваться на поверхности раздела фаз, образуя сольватный слой, обеспечивающий сорбционно-сольватный и структурно-механический факторы устойчивости частиц дисперсной фазы в остатке висбрекинга.

Исследовательская часть. Цель настоящей работы – изучение влияния на свойства остатка висбрекинга продукта взаимодействия рапсового масла с моноэтаноламин. В качестве объектов исследования были выбраны остаток висбрекинга производства ОАО «Нафтан» и нерафинированное рапсовое масло производства ОАО «Витебский маслоэкстракционный завод». Рапсовое масло представляло собой нерастворимую в воде жидкость темно-зеленого цвета со следующими свойствами: плотность при 20 °С – 915 кг/м³; кинематическая вязкость при 40 °С – 34,9 мм²/с; кислотное число – 5,60 мг КОН/г; йодное число – 113 г I₂/100 г; число омыления – 191 мг КОН/г; доля влаги и летучих веществ – 0,20 % масс.; доля неомыляемых веществ – 1,5 % масс.; температура застывания – минус 12 °С.

По химическому составу продукт взаимодействия рапсового масла с МЭА представляет собой смесь моноэтаноламидов, моно- и диглицеридов жирных кислот, глицерофосфолипидов и их производных, а также глицерина и в небольшом количестве солей жирных кислот, токоферолов, фитостеролов и пигментов. Продукт не содержит свободных жирных кислот и воды. Химический состав продукта зависит от условий проведения процесса его получения и соотношения компонентов реакционной смеси. На основании предварительных исследований подобран оптимальный состав реакционной смеси (массовое соотношение масло к МЭА равно 1 к 3) и условия синтеза продукта (температура 150 ± 10 °С, продолжительность перемешивания компонентов 15...20 минут), при добавлении которого к остатку висбрекинга наблюдается наиболее выраженное повышение коллоидной устойчивости частиц его дисперсной фазы.

В результате взаимодействия рапсового масла с МЭА был получен мазеподобный продукт с температурой каплепадения равной 33 °С и плотностью при 20 °С – 912 кг/м³. Продукт хорошо растворим в нефтепродуктах, но ограниченно растворим в воде. Удельная растворимость 1 г продукта при 20 °С в 100 г воды составляет 80,1 % масс. В водных растворах он ведет себя как мицеллообразующее поверхностно-активное вещество со средней критической концентрацией мицеллообразования при 20 °С около 8 мг/л. Дисперсная структура застывшего продукта имеет конденсационно-кристаллизационную природу с присущими ей характерными свойствами. В расплавленном состоянии продукт представляет собой жидкость темного цвета с кинематической вязкостью при 40 °С, равной 47,25 мм²/с. Водные растворы продукта обладают слабой пенообразующей способностью, но при этом являются эффективными пеностабилизаторами в нейтральной и щелочной среде. Заметного влияния на вспениваемость нефтепродуктов не выявлено. Характерной особенностью течения растворов исследуемого продукта с нефтяными фракциями является эффект пристеночного скольжения. В частности, кинематическая вязкость дизельного топлива при 40 °С при добавлении к нему 1 % масс. продукта снижается более чем в 3 раза. Адсорбируясь на стенках стеклянного капилляра, молекулы ПАВ создают тонкую пленку, снижающую гидравлическое сопротивление течению жидкости.

Методика определения коллоидной устойчивости частиц дисперсной фазы заключалась в помещении исследуемого образца в стеклянную пробирку, термостатировании её при 100 °С в течение 1 ч и определении средней удельной поверхности частиц дисперсной фазы в верхнем и нижнем слоях образца фотометрическим методом [8]. Удельная поверхность частиц дисперсной фазы прямо пропорциональна дисперсности частиц, т.е. обратно пропорциональна их размеру. Уменьшение удельной поверхности частиц свидетельствует о протекании в дисперсной системе процессов коагуляции, увеличение – пептизации.

В работе использован остаток висбрекинга со следующими свойствами: вязкость условная при 100 °С – 11,5 °ВУ, коксуемость – 18,73 % масс., температура застывания – плюс 12 °С. Групповой состав,

в % масс.: масла – 55,7; смолы – 29,3; асфальтены, карбены, карбоиды – 15. Отношение смол к асфальтенам составляет 1,95, что более чем в 2 раза меньше, чем у прямогонного мазута, и в 1,5 раза меньше, чем у гудрона. Низкое содержание смол, которые совместно с ароматическими соединениями образуют вокруг асфальтенов сольватный слой, лиофилизировавший их поверхность, и является одной из основных причин коллоидной неустойчивости частиц дисперсной фазы остатка висбрекинга.

Установлено, что в результате термостатирования остатка висбрекинга средняя удельная поверхность частиц его дисперсной фазы в верхнем слое равна $13,4 \text{ м}^2/\text{г}$, а в нижнем – $3,83 \text{ м}^2/\text{г}$. Средняя удельная поверхность частиц дисперсной фазы в верхнем слое образца почти в 3,5 раза выше, чем в нижнем. Это свидетельствует о протекании процесса коагуляции частиц и их седиментации. По сравнению с прямогонным мазутом, средняя удельная поверхность частиц дисперсной фазы остатка висбрекинга в верхнем слое ниже на $16,7 \text{ м}^2/\text{г}$, а в нижнем – на $25 \text{ м}^2/\text{г}$. Следовательно, в результате термостатирования этот показатель между верхним и нижним слоями прямогонного мазута уменьшился на 4,3 %, а у остатка висбрекинга на 71,4 %, т.е. прямогонный мазут в 16,6 раза более устойчив по сравнению с исследуемым остатком висбрекинга.

При добавлении к остатку висбрекинга продукта взаимодействия рапсового масла с МЭА (приготовление образцов проводилось путем механического перемешивания компонентов при помощи лопастной мешалки в течение 30 мин при температуре $100 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$), отмечается рост средней удельной поверхности частиц дисперсной фазы во всем объеме образца (рис. 1).

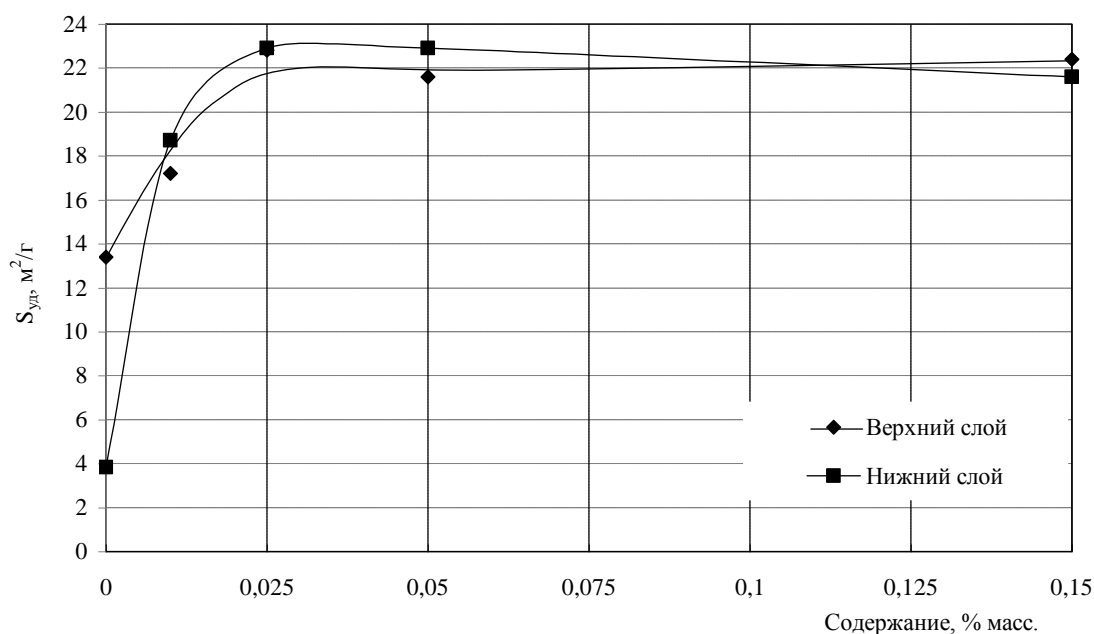


Рис. 1. Влияние содержания продукта взаимодействия рапсового масла с МЭА на изменение средней удельной поверхности частиц дисперсной фазы ($S_{уд}$) остатка висбрекинга в результате термостатирования

Полученные результаты свидетельствуют о способности компонентов изучаемого продукта оказывать пептизирующее и стабилизирующее воздействие на частицы дисперсной фазы остатка висбрекинга. Это способствует более равномерному распределению легко- и трудногораемых компонентов в капле топлива, повышению полноты его сгорания, снижению образования сажи и, следовательно, увеличению энергоэффективности котельной установки.

Адсорбируясь на поверхности частиц, амиды и глицериды жирных кислот препятствуют их коагуляции и седиментации, что объясняется увеличением сорбционно-сольватного и структурно-механического факторов устойчивости дисперсной системы.

Результаты изучения влияния добавки к остатку висбрекинга продукта взаимодействия рапсового масла с МЭА на изменение химической активности смеси по отношению к йоду (рис. 2) свидетельствуют о протекании в системе сложных физико-химических превращений. При содержании продукта в остатке висбрекинга менее 0,03 % масс. наблюдается снижение йодных чисел образцов. При повышении содержания добавки химическая активность резко возрастает. При содержании изучаемого продукта в смеси около 0,1 % масс. и более её химическая активность становится больше химической активности исходного остатка висбрекинга. По-видимому, снижение химической активности образцов, содержащих небольшое количество высокоактивной модифицирующей добавки, йодное число которой составляет $122 \text{ г I}_2/100 \text{ г}$, связано с образованием вокруг частиц дисперсной фазы сорбционно-сольватных оболочек, состоящих из наиболее активных компонентов добавки и остатка висбрекинга, формирующихся в соответствии с их по-

тенциалом межмолекулярного взаимодействия и химического средства. Увеличение концентрации добавки в системе приводит к накоплению её компонентов в дисперсионной среде, что способствует резкому росту химической активности исследованных образцов.

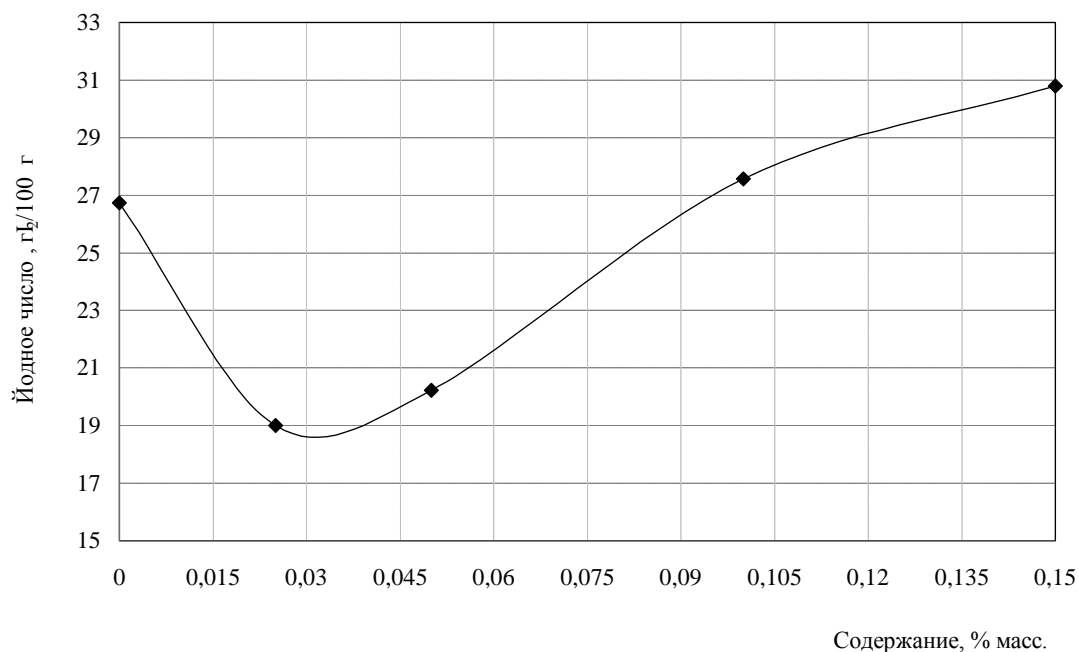


Рис. 2. Влияние содержания продукта взаимодействия рапсового масла с МЭА на изменение йодного числа остатка висбрекинга

Установлено, что продукт взаимодействия рапсового масла с МЭА не оказывает заметного влияния на температуру застывания (потерю текучести) остатка висбрекинга, которая для всех испытанных образцов находится в пределах от плюс 7 до плюс 10 °С. При этом наблюдается снижение динамической вязкости остатка висбрекинга (рис. 3). Динамическая вязкость образцов определялась при помощи консистометра Гепплера [9].

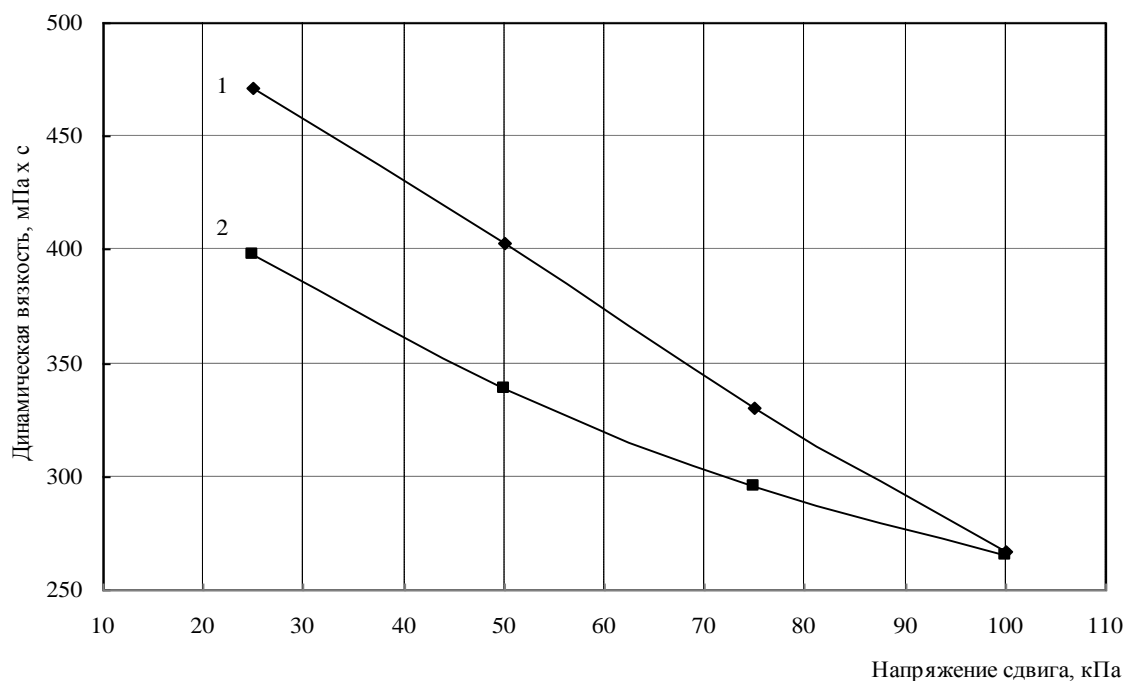


Рис. 3. Кривые вязкости при температуре 15 °С остатка висбрекинга до (1) и после (2) добавления 0,05 % масс. продукта взаимодействия рапсового масла с МЭА

Установлено, что добавление 0,05 % масс. исследуемого продукта к остатку висбрекинга приводит к снижению его динамической вязкости при 15 °С и напряжении сдвига менее 50 кПа в среднем на 16 % отн. Вероятно, это связано с разрушением пространственных структур, образованных частицами дисперсной фазы остатка висбрекинга, т.е. уменьшением коагуляционных контактов в системе, а также перераспределением компонентов между дисперсионной средой и сольватным слоем.

В результате проведенных исследований сделаны следующие **ВЫВОДЫ**:

- при взаимодействии рапсового масла с МЭА получают продукты, свойства и химический состав которых позволяют использовать их в качестве модифицирующих добавок, стабилизирующих частицы дисперсной фазы остатка висбрекинга, препятствующих их коагуляции и седиментации;
- продукты взаимодействия рапсового масла с МЭА не оказывают заметного влияния на температуру застывания (потерю текучести) остатка висбрекинга, снижая при этом его динамическую вязкость;
- продукт взаимодействия нерафинированного рапсового масла с МЭА является эффективной модифицирующей добавкой, способствующей пептизации, снижению химической активности (при содержании не более 0,1 % масс.) и повышению коллоидной устойчивости частиц дисперсной фазы остатка висбрекинга.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пивоварова, Н.А. Висбрекинг нефтяного сырья / Н.А. Пивоварова, Б.П. Туманян, Б.И. Белинский. – Киев: Техника, 2002. – 64 с.
2. Химическая энциклопедия: в 5 т. / редкол.: И.Л. Кнунянц (гл. ред.) [и др.]. – М.: Сов. энцикл., 1988. – Т. 1: А – Дарзана. – 623 с.
3. Химическая энциклопедия: в 5 т. / редкол.: Н.С. Зефирова (гл. ред.) [и др.]. – М.: Большая Рос. энцикл., 1995. – Т. 4: Полимерные – Трипсин. – 639 с.
4. Поверхностно-активные вещества на основе рапсового масла / Л.Н. Пунегова [и др.]; Ин-т органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского НЦ РАН, Казань ОАО «Хитон», Казань // Химия и технология растительных веществ: тез. второй Всерос. конф. – Казань, 2002. – 197 с.
5. Кулиев, А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А.М. Кулиев. – Л.: Химия, 1985. – 312 с.
6. Плетнев, М.Ю. Неионогенные поверхностно-активные вещества. Обзор / М.Ю. Плетнев // Химическая промышленность. – 2000. – № 1. – С. 44 – 55.
7. Yen, T.F. Structures and dynamics of asphaltenes / T.F. Yen; ed. by Oliver C. Mullins and Eric Y. Sheu. – New York: Plenum Press, 1998. – 450 p.
8. Гелязетдинов, Л.П. Определение параметров тёмных частиц дисперсной фазы в нефтяных системах. / Л.П. Гелязетдинов, М. Аль-Джомаа // Химия и технология топлив и масел. – 1994. – № 3. – С. 27 – 29.
9. Физико-химическая механика дисперсных систем: учеб.-метод. компл. для студ. дневного и заочного отделений спец. 1-48 01 03 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» / сост. и общ. ред. А.А. Ермака. – Новополюк: ПГУ, 2007. – 372 с.

Поступила 23.05.2010

EFFECT OF THE PRODUCT OF INTERACTION OF RAPESEED OIL WITH MONOETHANOLAMINE ON THE PROPERTIES OF VISBROKEN TAR

M. VOLKOVA, T. BACUTIS, A. YERMAK

The causes that lead to a decrease in the stability of colloidal particles dispersed phase visbroken tar. There are results of the study the properties of the product of interaction of crude rapeseed oil with monoethanolamine. The effect of the above products on colloidal stability, chemical activity, low-temperature properties and the dynamic viscosity of visbroken tar has been defined. It is shown, that the product of interaction of rapeseed oil with monoethanolamine has effectively peptizing and stabilizing effect on the particles of the dispersed phase visbroken tar.