PolotskSU

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 62-634.2

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ДИЗЕЛЬНОМ ТОПЛИВЕ

С.А. КОЛТУНОВА, канд. хим. наук, доц. С.В. ПОКРОВСКАЯ,
канд. техн. наук, доц. Н.В. ОЩЕПКОВА
(Полоцкий государственный университет)

Рассмотрены направления улучшения низкотемпературных свойств экологически чистых дизельных топлив. Показано, что одним их наиболее экономичных и перспективных способов расширения зимних сортов дизельных топлив является применение высокоэффективных депрессорных присадок. Объясняется механизм действия присадок на низкотемпературные свойства дизельного топлива. Установлено, что вовлечение в пакет импортных присадок отечественной сукцинимидной присадки С-5А улучшает низкотемпературные показатели качества дизельного топлива. Состав и свойства экологически чистых дизельных топлив (температура помутнения, предельная температура фильтруемости, температура застывания) определялись стандартными методами. Структура парафиновых углеводородов изучалась как методами оптической микроскопии при увеличении до 500 крат, так и с применением низкотемпературного эндоскопического наблюдения процесса агрегирования кристаллов парафинов на стадии помутнения дизельного топлива. Изучена эффективность действия депрессорных и депрессорно-диспергирующих присадок на микроструктуру кристаллов парафинов топлива. Изложены экспериментальные результаты изменения кристаллографической ячейки н-алканов при воздействии присадок и влияние последних на морфологию кристаллов парафиновых углеводородов. Добавка депрессорных и депрессорно-диспергирующих присадок модифицирует форму и молекулярно-массовое распределение кристаллизующихся н-парафинов, препятствуя их росту.

Введение. Увеличение производства дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами – актуальнейшая проблема нефтеперерабатывающей промышленности. Наиболее важными свойствами дизельных топлив, обеспечивающими нормальную работу двигателя и топливоподающей системы при отрицательных температурах, являются: температура помутнения ($T_{пом.}$), предельная температура фильтруемости (ПТФ), температура застывания ($T_{заст.}$) и седиментационная устойчивость топлива. Повышение содержания парафиновых углеводородов, особенно нормального строения, – одна из причин отклонения этих показателей от требований стандарта EN 590 на экологически чистые дизельные топлива. Парафины топлива характеризуются различным соотношением углеводородов нормального и изостроения, например, *н*-парафины с длиной цепи от C_7 до C_{27} имеют температуру плавления от –90 до +60 °С и выкипают в пределах 70…390 °С [1].

Температура помутнения дизельного топлива является одним из важнейших показателей для оценки его низкотемпературных свойств и относится к основным параметрам качества топлива. Помутнение дизельного топлива, т.е. появление в топливе фазовой неоднородности, обусловлено выпадением кристаллизующихся парафиновых углеводородов вследствие ухудшения их растворимости при низких температурах. В Европейском стандарте EN 590 низкотемпературные свойства дизельных топлив без присадок оцениваются показателем предельной температуры фильтруемости. Для топлива с депрессорными присадками определяются два показателя: температура помутнения и предельная температура фильтруемости. При производстве как летних, так и зимних сортов дизельных топлив температура помутнения является критическим параметром качества.

Известен ряд способов улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив [2]:

- снижение конца кипения дизельной фракции на 40…60 °С, т.е. удаление из нее высокоплавких парафиновых углеводородов;
- использование процессов карбамидной или адсорбционной депарафинизации, т.е. снижение общего содержания парафиновых углеводородов;
- применение процессов гидрокрекинга, гидроизомеризации, каталитической депарафинизации, позволяющих превращать парафиновые углеводороды в углеводороды других классов, расщеплять или изомеризовать их;
- компаундирование топлив с более низкозастывающими продуктами;
- применение депрессорных присадок.

PolotskSU

Наиболее простой и распространенный способ понижения температуры помутнения дизельных топлив – облегчение их фракционного состава на установках прямой перегонки нефти. В большинстве случаев для получения топлива с температурой помутнения минус 25°С требуется понизить конец кипения летнего дизельного топлива с 360 до 300…320°С, а для топлива с температурой помутнения минус 35 °С – до 280 °С. При этом некондиционный остаток дизельного топлива (фр. 300…370 °С) будет вовлекаться в мазут. В связи с резким снижением ресурсов переработки нефти данное направление является малоперспективным.

Процессы карбамидной и адсорбционной депарафинизации позволяют получать дизельные топлива с удовлетворительными низкотемпературными свойствами, но также на 20…30 % снижают их выход. При этом ухудшается один из важнейших эксплуатационных показателей – цетановое число, которое может снизиться до уровня 40…42 единиц.

Добавление в топливо более легких фракций малоэффективно в отношении снижения низкотемпературных показателей качества, что объясняется слабой растворимостью высокоплавких парафиновых углеводородов, содержащихся в дизельном топливе.

Добавление низкозастывающего компонента приводит к снижению плотности топлива, температуры вспышки, цетанового числа, отрицательно влияет на пусковые свойства двигателя, а также вызывает сокращение ресурсов светлых нефтепродуктов. Следовательно, этот способ имеет весьма ограниченное применение и может быть рекомендован только в особых случаях [3].

Одним из более экономичных и перспективных способов улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив и расширения зимних сортов является применение высокоэффективных депрессорных присадок.

Депрессорные присадки представляют собой высокомолекулярные соединения, способные предотвращать образование пространственной структуры при низких температурах. Пространственную структуру образуют парафиновые углеводороды за счет сил межмолекулярного взаимодействия. Молекулы депрессоров сорбируются на поверхности микрокристаллов парафина, препятствуя их росту. Для успешной адсорбции требуется, чтобы молекулы депрессоров соответствовали размерам и форме микрокристаллов парафинов. Большое значение имеет строение молекулы депрессора и молекулярно-массовое распределение полимера. Эффективность действия присадки зависит также от состава топлива – чем больше в топливе парафинов, тем она меньше.

Особенности механизма действия депрессоров определяют и условия их введения в топливо. Введение присадки в застывшее топливо неэффективно. Поскольку они не могут растворять уже образовавшиеся кристаллы парафинов, их надо вводить в топливо до его помутнения, при этом рекомендуется нагрев топлива до 40…50 °С. Однако товарные формы присадок, поступающие на предприятия, для использования на месте не удобны из-за их высокой вязкости. Поэтому заранее приготавливают 10…15 %-ные растворы депрессоров в дизельном топливе, керосине или другом растворителе [4].

Известно, что эффективность действия присадок зависит от качества и химического состава топлива. Рекомендуемое количество вводимой присадки находится в пределах 0,03…0,10 % масс. [2]. В большинстве случаев эффективной является концентрация 0,05 % масс. Для каждого вида топлива существует оптимальная концентрация присадки, при которой достигаются требования по предельной температуре фильтруемости (ПТФ) и температуре застывания топлива ($T_{заст.}$). Повышение концентрации присадки приводит к некоторому снижению низкотемпературных характеристик, после чего последние стабилизируются.

Существенное влияние на эффективность действия присадки оказывает химический состав дизельного топлива. Определяющими факторами являются количество *н*-парафиновых углеводородов, их молекулярно-массовое распределение и состав углеводородной среды [5].

В последнее время все более широкое применение находят депрессорно-диспергирующие присадки, так называемые «два в одном», сочетающие свойства депрессорных присадок и диспергаторов парафинов. Дизельные топлива, содержащие только депрессорные присадки, способны расслаиваться при холодном хранении (при температуре ниже температуры помутнения топлива) на два слоя: верхний – прозрачный, нижний – мутный (парафиновый). Последний задерживается на фильтрах грубой и тонкой очистки и забивает их. Такое разделение топлива изменяет его эксплуатационные свойства, и иногда делает невозможным его дальнейшее использование.

Добавка депрессорных присадок модифицирует форму кристаллизующихся парафинов, делая их мелкими, способными проходить через фильтры грубой и тонкой очистки топлива. Общее количество выкристаллизовавшихся парафинов при этом не уменьшается. Опыт применения дизельных топлив с депрессорными присадками в зимний период времени показал, что в условиях длительного хранения при температуре ниже температуры помутнения из топлива кристаллизуются парафиновые углеводороды, приводящие к расслоению на два слоя (образование осадка). Объясняется это тем, что добавка депрес-

PolotskSU

сорных присадок хотя и модифицирует форму кристаллизующихся парафинов, делая их более мелкими, однако не снижает заметным образом температуру помутнения топлива [6].

Обеспечить устойчивость системы к расслоению при низких температурах можно за счет введения специальных добавок, препятствующих осаждению парафинов. Их называют диспергаторами парафинов, антикоагуляционными добавками, ваксами. Введение их в топливо снижает температуру помутнения. Диспергатор, кристаллизуясь раньше депрессорной присадки, создает дополнительные центры кристаллизации, в результате чего размер парафинов уменьшается в несколько раз, и парафины остаются в топливе во взвешенном состоянии. Диспергаторы парафинов не используются самостоятельно, а применяются в композиции с депрессорными присадками [7].

Методы испытания и результаты исследований. Для исследования были приготовлены следующие образцы дизельного топлива (ДТ):

- образец 1 – базовое ДТ;
- образец 2 – ДТ + 0,03 % депрессорной присадки Dodiflow 4271;
- образец 3 – ДТ + 0,03 % депрессорно-диспергирующей присадки Dodiflow 4741;
- образец 4 – ДТ + 0,03 % депрессорно-диспергирующей присадки Dodiflow 4741 + 0,03 % сукцинимидной присадки С-5А.

Поскольку беззольная сукцинимидная присадка С-5А обладает диспергирующими свойствами, изучена возможность вовлечения ее в пакет присадок для дизельного топлива (образец 4).

Приведенные в таблице результаты оценки низкотемпературных свойств дизельного топлива при введении депрессорной и депресорно-диспергирующей присадок указывают на эффективность действия последних.

Изменение низкотемпературных свойств исследуемых образцов дизельного топлива

Исследуемые образцы	$T_{пом.}$, ºС	ПТФ, ºС	$T_{заст.}$, ºС
Образец 1	–5	–6	–11
Образец 2	–5	–18	–30
Образец 3	–6	–20	–35
Образец 4	–7	–22	–36

Из таблицы видно, что вовлечение в дизельное топливо сукцинимидной присадки С-5А позволяет не только снизить расход дорогостоящих импортных присадок, но и улучшить низкотемпературные свойства дизельного топлива.

В качестве исходного метода микроскопии парафиновых углеводородов принят разработанный в ГрозНИИ метод исследования кристаллов парафинов, высаженных на предметное стекло из растворов либо расплавов [8].

Микроструктура исследуемых образцов 1…4 изучалась на микроскопе «Oxiovert» в поляризованном свете при увеличениях от 50 до 500 крат. Для увеличения контрастности применялось комбинированное освещение в отраженном и проходящем свете. Фотосъемка производилась на цветную фотопленку фирмы «Kodak», обработка фотоматериала стандартная. Для определения размеров кристаллов парафиновых углеводородов применялся отражательный объект – микрометр. Шкала микрометра фотографировалась на каждую фотопленку и затем использовалась в качестве мерной линейки. При фотосъемке для набора статистики фотографировались все встречающиеся в образце топлива кристаллы.

Для выявления наиболее мелких кристаллов парафиновых углеводородов в образцах 2…4 применялось темнопольное освещение при увеличении до 700 крат на микроскопе «Биолам».

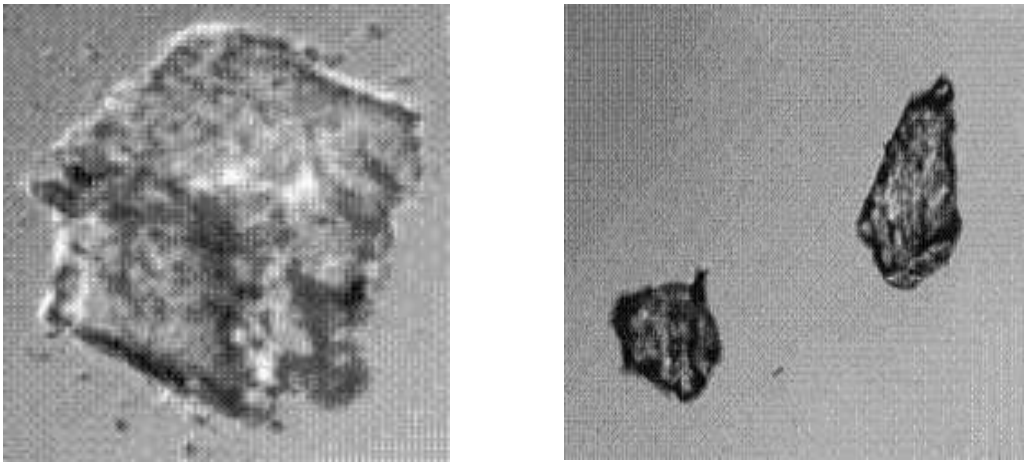
Для наблюдения агрегирования кристаллов парафинов на стадиях помутнения дизельного топлива при температурах до минус 20 °С разработан метод низкотемпературной эндоскопии. В пробу топлива, объемом 10 мл, помещенную в оптическую кювету с плоскопараллельными стенками и оптически прозрачным дном, помещали гибкий оптоволоконный эндоскопический световод сечением 4 мм. Размер погружаемой части эндоскопа составлял 30 мм. Кювета помещалась в термоблок со специальными отверстиями, позволяющими освещать пробу как в проходящем свете, так и при боковом освещении. Скорость охлаждения составляла 1 °С в минуту. Размеры отдельных кристаллов на ранних стадиях помутнения не превышали 20 мкм (в образцах 2…4). Формирующиеся снежинкообразные агрегаты имели размеры до 200 мкм.

Анализ результатов показал, что кристаллы парафинов анизотропные, склонные к агрегированию. Лишь в отдельных пробах выпадали мелкие кристаллы парафинов игольчатой формы.

Микроструктура образовавшихся парафиновых углеводородов приведена на рисунках 1, 2.

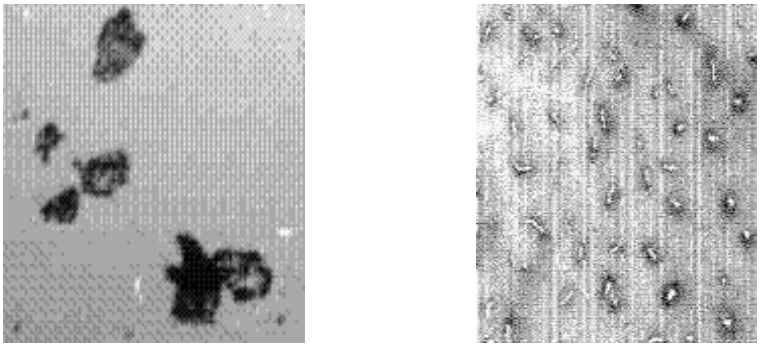
PolotskSU

На рисунке 1 показана форма парафиновых углеводородов в базовом дизельном топливе. Кристаллы имеют правильную округлую либо ромбическую форму различных размеров, расположены далеко друг от друга.

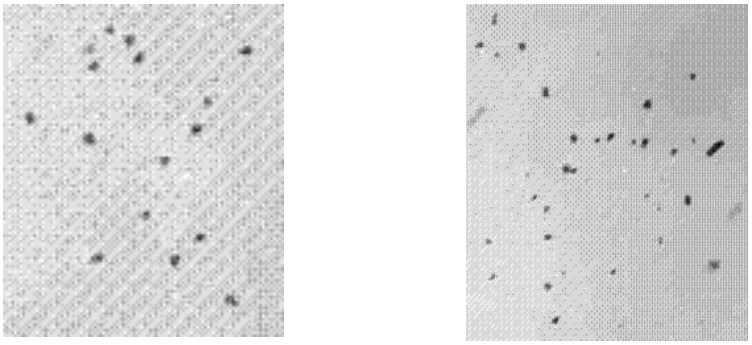


а) б)

Рис. 1. Кристаллы парафиновых углеводородов в образце 1, увеличение ×100:
а – самый крупный кристалл, размер 0,15 × 0,20 мм; б – кристаллы размером 0,08 × 0,12 мм, 0,11 × 0,17 мм



а) б)



в) г)

Рис. 2. Кристаллы парафиновых углеводородов, увеличение ×100:
а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3; г – образец 4

Из рисунка 2 видно, что добавление в дизельное топливо депрессорной присадки Dodiflow 4271 (образец 2) модифицирует форму кристаллизующихся парафинов, делая их мелкими, по сравнению с образцом 1, что способствует прохождению последних через фильтры грубой и тонкой очистки топлива. Общее количество кристаллизующихся парафинов при этом не уменьшается, в результате чего температура помутнения не изменяется. Кристаллы парафина имеют округлую либо иглообразную форму, расположены близко друг к другу.

PolotskSU

Механизм действия депрессорно-диспергирующей присадки Dodiflow 4741 (образец 3) основывается на том, что диспергатор, кристаллизуясь раньше депрессорной присадки, создает дополнительные центры кристаллизации, в результате чего размер парафинов уменьшается в несколько раз, и парафины остаются в топливе во взвешенном состоянии (см. рис. 2).

На рисунке 3 приведены средние значения размеров кристаллов парафиновых углеводородов в исследуемых образцах дизельного топлива.

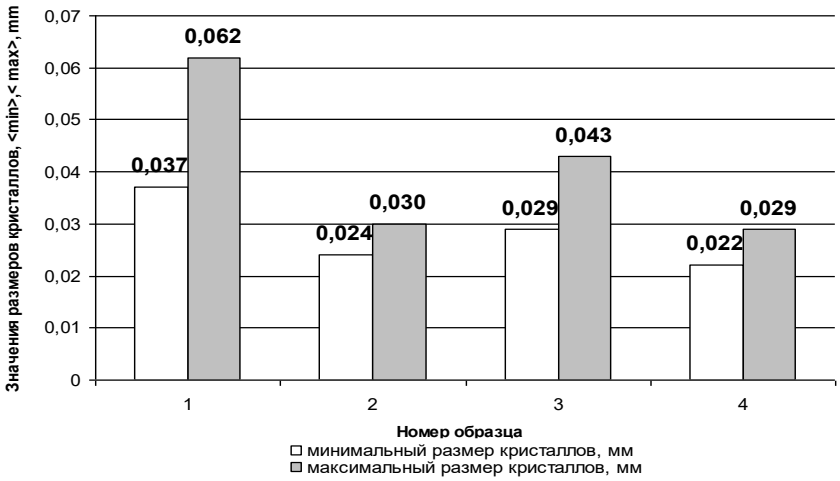


Рис. 3. Средние значения кристаллов парафиновых углеводородов в образцах дизельного топлива

Из рисунка видно, что самые крупные кристаллы парафиновых углеводородов содержатся в образце 1. В образцах 2, 3 и 4 средние значения размеров кристаллов парафинов значительно меньше по сравнению с образцом 1, что подтверждает эффективность действия вводимых в дизельное топливо депрессорных и депрессорно-диспергирующих присадок. Кроме того, вовлечение сукцинимидной присадки С-5А в композицию присадок к дизельному топливу приводит к уменьшению размеров парафинов и способствует диспергированию их и переводу последних во взвешенное состояние.

Заключение. Микроскопические исследования структуры парафинов подтвердили эффективность действия депрессорно-диспергирующих присадок на форму *н*-парафиновых углеводородов в дизельном топливе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние *н*-парафинов на температурные свойства летнего дизельного топлива / А.В. Овчинникова [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – № 6. – С. 28 – 31.
2. Митусова, Т.Н. Снижение температуры помутнения дизельного топлива за счет применения специальной присадки / Т.Н. Митусова, М.В. Калинина, Е.В. Полина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – № 2. – С. 18 – 20.
3. Колтунова, С.А. Изучение прокачиваемости дизельных топлив при отрицательных температурах / С.А. Колтунова, С.В. Покровская // Труды молодых специалистов ПГУ. Прикладные науки. – 2004. – Вып. 7. – С. 108 – 109.
4. Данилов, А.М. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив / А.М. Данилов. – М: Химия, 1996. – 232 с.
5. Организация производства дизельных топлив с депрессорными присадками на заводах тюменской нефтяной компании / К.Б. Рудяк [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003. – № 4. – С. 13 – 18.
6. Саранди, Е.К. Полиолефиновая депрессорная присадка к дизельным топливам / Е.К. Саранди, А.Г. Мартиросян, К.М. Мусаев // Нефть. Газ. Энергетика. – 2005. – № 5. – С. 14 – 17.
7. Овчинникова, Т.Ф. Диспергаторы парафинов для дизельных топлив с депрессорными присадками / Т.Ф. Овчинникова, Н.Н. Хвостенко, Т.Н. Митусова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003. – № 1. – С. 20 – 23.
8. Богданов, Н.Ф. Проблемы переработки нефти / Н.Ф. Богданов // Сб. тр. ГрозНИИ, Гостоптехиздат, 1946.

Поступила 19.01.2007